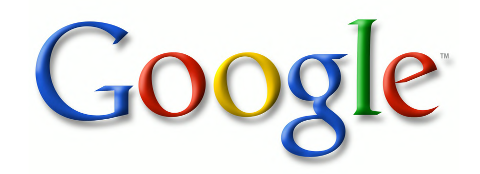


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

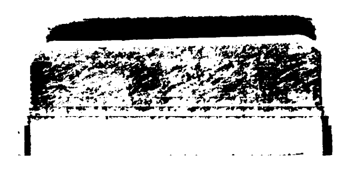
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

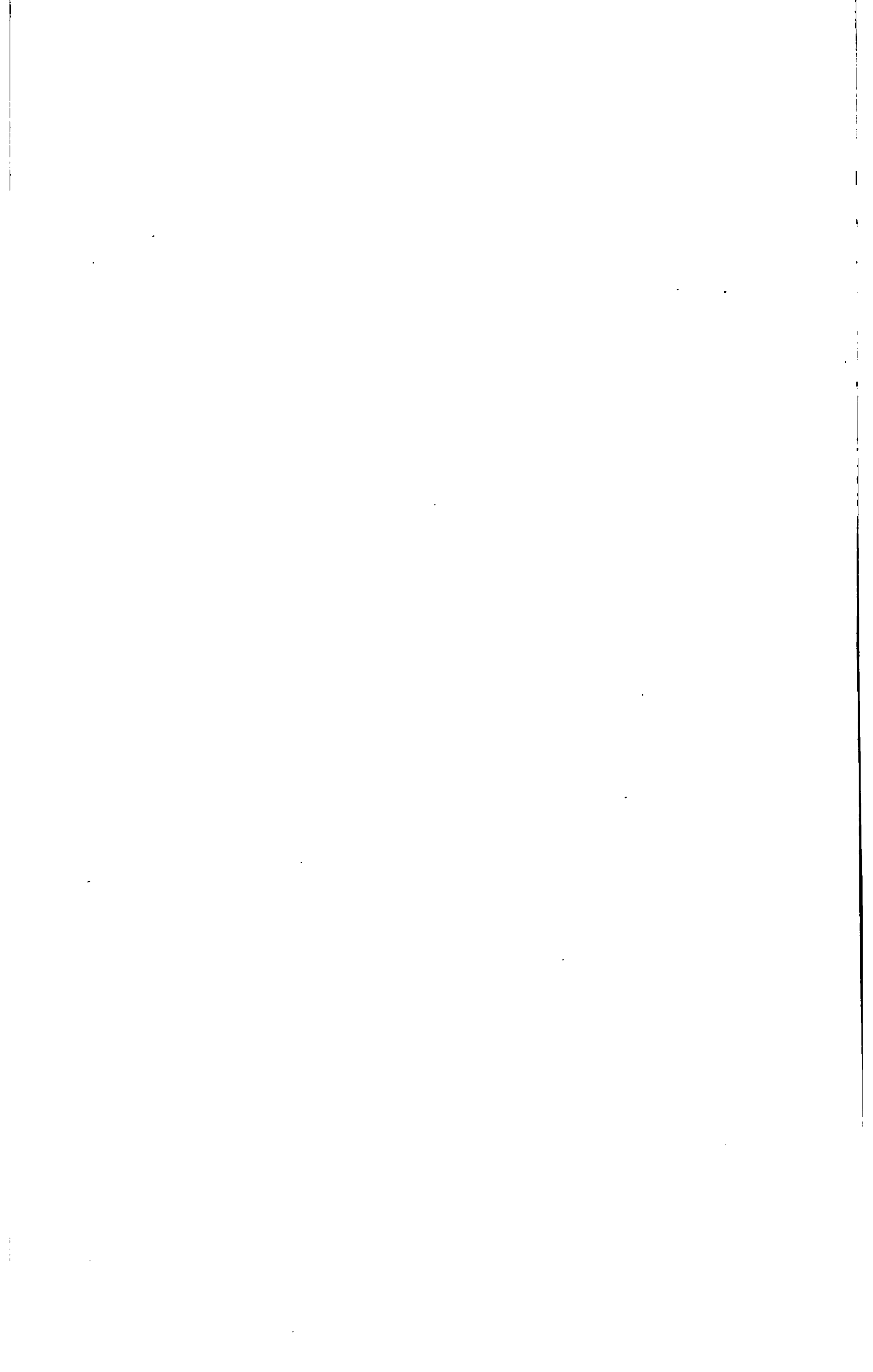

UC-NRLF
$B 100 503

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Aug , 1900.
Accession No. 80750 . *Class No.* .









VORLESUNGEN

ÜBER

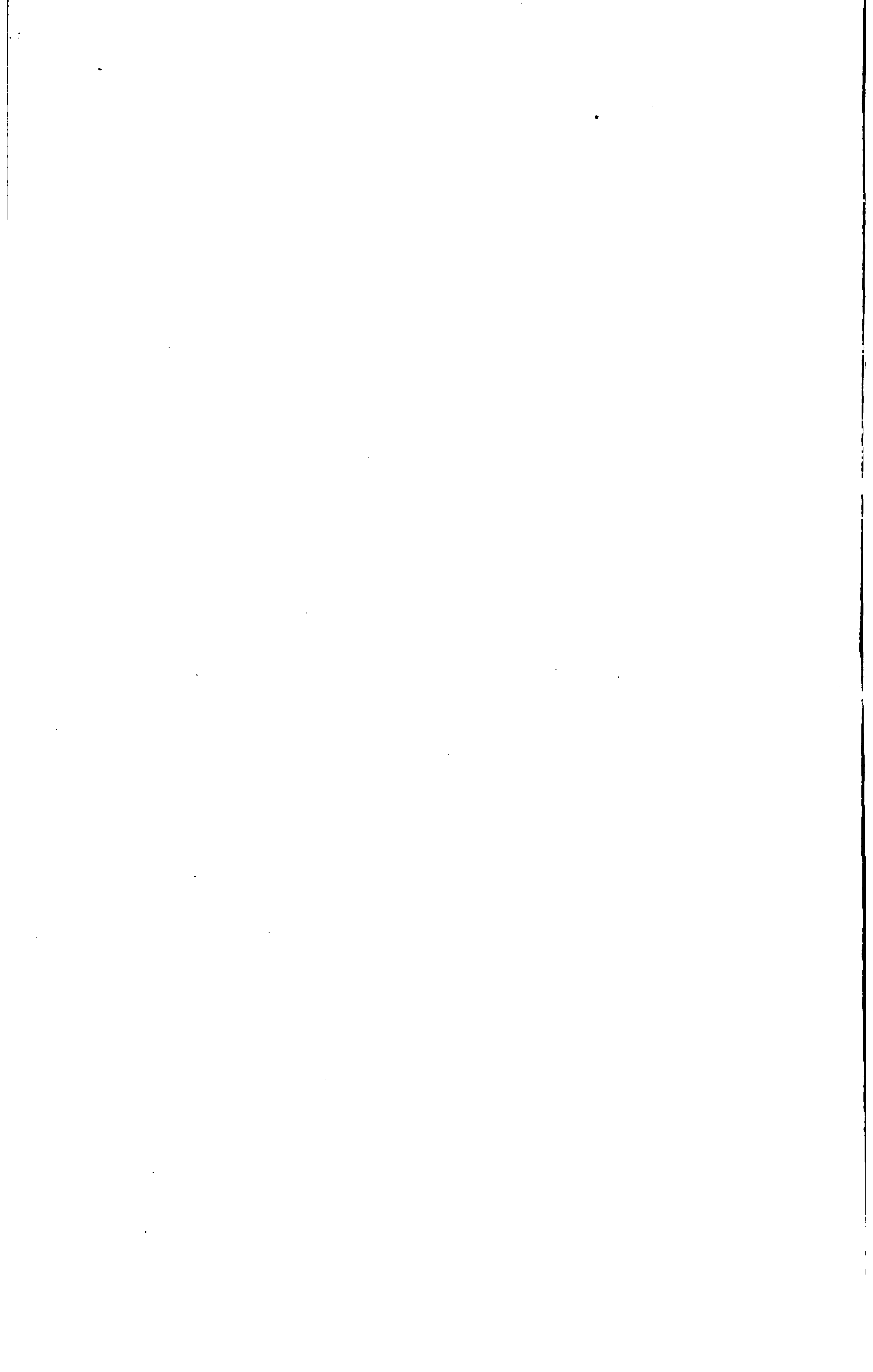
THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

ZWEITES HEFT

DIE CHEMISCHE STATIK



VORLESUNGEN

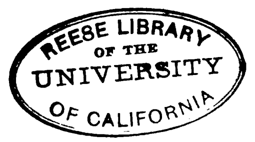
ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF



ZWEITES HEFT

DIE CHEMISCHE STATIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1899

GD473
H65
v.2

80750

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

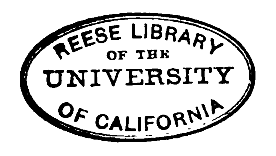
VORWORT.

Die vorliegende Arbeit über „Chemische Statik“ giebt die Vorlesungen wieder, die von mir als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ im Winter- und Sommersemester 1897/98 an der Universität Berlin abgehalten wurden. Sie schliefst sich als zweites Heft an das erste über „Chemische Dynamik“ an, ist jedoch möglichst selbstständig gehalten und bringt die Methoden, welche über Molekulargröfse, Molekularbau und Molekulargruppierung Aufschlufs geben und also unsere jetzige Auffassung über die Struktur der Materie ins Leben riefen. Die Theorie der Lösungen und die Stereochemie sind, dem derzeitigen Interesse entsprechend, besonders ausführlich behandelt. Dafs Heft I der Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie bereits in französischer und englischer Übersetzung erschienen ist, dürfte vielleicht auch für dieses zweite Heft eine Empfehlung sein.

Charlottenburg, im März 1899.

J. H. van 't Hoff.

INHALTSVERZEICHNIS DES ZWEITEN TEILES.



Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anhaftet, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, dafs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Aus diesem Grunde schien mir für meine Vorlesungen die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie“ befolgte Behandlungsweise geeignet, wobei das Ganze in Statik und Dynamik gegliedert wird. Die Statik behandelt den einheitlichen Körper, also die Ansichten über den Bau der Materie, die Molekular- und Atomauffassung, die Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Ich habe weiter eine dritte Abteilung beigefügt, in der die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen werden.

Diese Einteilung habe ich auch bei Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung getroffen worden. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch den Anschlufs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, scheint sie mehr und mehr berufen zu sein, in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes zu treten. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Erster Teil: Die chemische Dynamik.

Zweiter Teil: Die chemische Statik.

Dritter Teil: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und auch später nur die molekulare Auffassung hinzu tritt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die damit zusammenhängenden verwickelten Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meist noch ganz in Dunkel gehüllte Problem der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Einige Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik von einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt, wenn man berücksichtigt, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik etwas bedenkliches nur für den Chemiker, der nicht physikalisch vorgebildet ist und auch die Hauptzüge seines eigenen Gebietes noch nicht beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall aus entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung.

Zweiter Teil.

Die chemische Statik.

Inhalt und Einteilung. Wie einleitend erwähnt wurde, behandelt die chemische Statik den einheitlichen Körper als Gleichgewichtszustand einfachster Art, der sich nach vollzogener Umwandlung eingestellt hat. Derselbe ist in erster Linie durch die qualitative und quantitative Zusammensetzung definiert. Da jedoch bei gleicher Zusammensetzung Verschiedenheiten der Gleichgewichtslage, z. B. Polymerie und Isomerie, möglich sind, bedarf es einer noch weiter gehenden Charakterisierung. Bezieht man sich dabei auf die äufseren, hypothesenfreien Merkmale, physikalische, wie Bildungswärme, Dichte, optische Drehung, Krystallform u. s. w., oder chemische, wie Affinität, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w., so fehlt bis dahin jeder Einblick, der uns die Voraussage derartiger Polymerie- und Isomerieverhältnisse erlaubt. Anders gestaltet sich die Sachlage, falls man sich auf den Boden der molekularen und atomistischen Auffassung stellt. Wir wollen denn auch in diesem Sinne die Aufgabe der chemischen Statik auffassen, also die Ansichten über den inneren Bau der Materie entwickeln, nachdem ein kurzes Wort über die Grundlage der molekularen und atomistischen Auffassung vorausgeschickt ist.

Die atomistische Auffassung ist bekanntlich ein Erklärungsversuch für die eigentümlichen Verhältnisse, welche sich in der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen zeigten. Auf diesem Gebiete haben sich drei Fundamentalsätze als streng gültig erwiesen:

1. Das Gesetz der konstanten Zusammensetzung, welches darauf hinauskommt, dafs eine Verbindung, wie auch immer dargestellt, dieselbe Zusammensetzung zeigt, z. B. Chlorsilber immer 75,26 Proz. Silber enthält.

2. Das Gesetz der multiplen Proportionen, wonach ein Paar Elemente, welche in verschiedenen Verbindungen nebeneinander vorkommen, im selben Verhältnisse auftreten oder in Verhältnissen, die zu einander in ganzzahliger Beziehung stehen. Vergleichen wir z. B.:

Chlorsilber (mit 24,74 Proz. Chlor und 75,26 Proz. Silber) und
Silberchlorat (mit 18,54 Proz. Chlor und 56,4 Proz. Silber),

so ist das Verhältnis zwischen Chlor und Silber in beiden gleich, resp.:

$$24{,}74 : 75{,}26 = 0{,}329 \quad \text{und} \quad 18{,}54 : 56{,}4 = 0{,}329.$$

Vergleichen wir andererseits:

Chlorjod (mit 21,84 Proz. Chlor und 78,16 Proz. Jod) und
Jodtrichlorid (mit 8,52 Proz. Chlor und 91,48 Proz. Jod),

so stehen die beiden Verhältnisse zwischen Chlor und Jod in ganzzahliger Beziehung, denn:

$$21{,}84 : 78{,}16 = 0{,}279 \quad \text{und} \quad 8{,}52 : 91{,}48 = 0{,}093 = {}^1/_3\, 0{,}279.$$

3. Das Gesetz des konstanten Verbindungsverhältnisses, welches aussagt, dafs zwei Elemente sich mit gleichen Mengen eines dritten in einem Verhältnis verbinden, das demjenigen bei der direkten Vereinigung gleich ist oder dazu in einer ganzzahligen Beziehung steht. Vergleichen wir z. B.:

Chlorsilber (mit 24,74 Proz. Chlor und 75,26 Proz. Silber),
Jodsilber (mit 54,04 Proz. Jod und 45,96 Proz. Silber) und
Chlorjod (mit 21,84 Proz. Chlor und 78,16 Proz. Jod),

so ist das Verhältnis der an gleichen Mengen, z. B. 75,26 Thln. Silber, gebundenen Elemente:

$$24{,}74 : 54{,}04 \, \frac{75{,}26}{45{,}96} = 0{,}279$$

also dasselbe wie bei direkter Bindung von Chlor und Jod.

Hätten wir Jodtrichlorid (mit dem Verhältnis 0,093) hinzugezogen, dann würde sich offenbar die durch ganze Zahlen ausdrückbare Beziehung 3 : 1 herausgestellt haben.

Diese drei Grundsätze finden in der atomistischen Auffassung ihre Erklärung. Angenommen, dafs die Elemente Chlor, Silber und Jod in diskreten Massenteilchen, Atomen, von bestimmtem Gewicht auftreten (Chlor = Cl = 35,5; Silber = Ag = 108; Jod = J = 127), so hat man:

1. Im Symbol Cl Ag als Darstellung der Teilchen, aus denen Chlorsilber besteht, den Ausdruck für dessen konstante Zusammensetzung.

2. Im Symbol ClO_3Ag für Silberchlorat den Ausdruck, dafs hier Chlor und Silber im selben Verhältnis auftreten wie in Chlorsilber, während die Formeln Cl J und Cl_3J, allgemein Cl_nJ_m und Cl_pJ_q, sofort auf die ganzzahlige Beziehung zwischen den Verhältnissen, in denen Jod und Chlor auftreten, im letzten Falle:

$$\frac{mJ}{nCl} : \frac{qJ}{pCl} = \frac{m}{n} : \frac{q}{p} = mp : nq$$

hinweisen.

3. Das konstante oder multiple Bindungsverhältnis zwischen Chlor und Jod, indirekt (an gleiche Silbermenge gebunden) und direkt, läfst sich ebenfalls aus den drei allgemeinen Symbolen

$$Cl_pAg_q, \quad J_rAg_s \quad \text{und} \quad Cl_nJ_m$$

herleiten, indem das Verhältnis der an dieselbe Silbermenge gebundenen Halogene und das direkte Bindungsverhältnis resp. durch

$$\frac{pCl}{qAg} : \frac{rJ}{sAg} = \frac{psCl}{qrJ} \quad \text{und} \quad \frac{nCl}{mJ}$$

dargestellt werden, während:

$$\frac{psCl}{qrJ} : \frac{nCl}{mJ} = psm : qrn.$$

Es sei noch hinzugefügt, dafs die Annahme der Unveränderlichkeit dieser Atome, nach Quantität und Qualität, einen einfachen Ausdruck für die empirischen Gesetze der konstanten Stoffmenge und der Unverwandelbarkeit der Elemente bieten.

Die molekulare Auffassung stellt sich als direkte Schlufsfolgerung aus der atomistischen Annahme dar und beruht also ebenfalls auf chemischer Grundlage. Sehr wichtig ist aber,

dafs sie in unabhängiger Weise auf physikalischem Gebiet zur Entwickelung kam und die hier gefundenen Beziehungen zwischen den Molekulargewichten sich mit den auf chemischer Grundlage erhaltenen in vollen Einklang bringen liefsen.

Indem wir uns dieser Auffassung über das Wesen der Materie anschliefsen und als Hauptziel die Erklärung der Verschiedenheit der Eigenschaften bei Gleichheit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung verfolgen, kommt als erster Punkt das Molekulargewicht in Betracht, mit der speciellen Art von Isomerie, welche auf verschiedenes Molekulargewicht zurückgeführt werden kann und als Polymerie bezeichnet wird. In zweiter Linie erscheint dann der innere Bau des Moleküls mit den dabei möglichen Unterschieden, welche an die Erscheinung der Isomerie im engeren Sinne verknüpft sind. Schliefslich kommt die gesetzmäfsig angeordnete Gruppierung der Moleküle zum krystallinischen Gefüge, dessen Verschiedenheit die Erscheinung der Polymorphie oder physikalischen Isomerie veranlafst. Dem entsprechend ist die folgende Einteilung gewählt:

I. Das Molekulargewicht und die Polymerie.
II. Der Molekularbau und die Isomerie.
III. Die Molekulargruppierung und die Polymorphie.

I. Das Molekulargewicht und die Polymerie.

Wie oben betont wurde, beruht die molekulare Auffassung sowohl auf chemischer als auf physikalischer Grundlage. Dem entsprechend gehören auch die Methoden der Bestimmung des Molekulargewichts einerseits der Chemie, andererseits der Physik an.

Die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischem Wege geht von der atomistischen Auffassung aus, wonach das Molekül aus Atomen aufgebaut ist. Enthält eine Verbindung z. B. p, q und r Proz. resp. Kohlenstoff ($C = 12$), Wasserstoff ($H = 1$) und Sauerstoff ($O = 16$), so ist das Verhältnis der Atomzahlen a, b und c an die Beziehung:

$$a : b : c = \frac{p}{12} : q : \frac{r}{16}$$

gebunden, wozu noch die Bedingung hinzutritt, daſs a, b und c ganze Zahlen seien. Allerdings läſst sich a, b und c in dieser Weise nicht ohne weiteres feststellen, denn hat man dafür das kleinste, ganzzahlige Verhältnis ausgerechnet, so werden sämtliche Molekularformeln

$$(C_a H_b O_c)_n,$$

wo n gleich eins oder aber eine gröſsere ganze Zahl ist, der Grundbedingung Genüge leisten.

Die Bestimmung von n fordert also ein zweites Merkmal, das auf chemischem Gebiete meistens mit genügender Wahrscheinlichkeit, jedoch bis jetzt nicht mit absoluter Sicherheit, zur Entscheidung führt. Es wird in dem chemischen Verhalten, also Bildung und Umwandlung, gefunden, indem die daraus hervorgehende Beziehung zu anderen Molekulargröſsen berücksichtigt wird. Wählen wir z. B. die Essigsäure:

$$(CH_2O)_n$$

und berücksichtigen wir, daſs dieselbe durch Oxydation aus Alkohol entsteht, für welchen C_2H_6O die kleinste mögliche Formel ist, während das gebildete Silbersalz als $C_2H_3AgO_2$ ebenfalls wenigstens zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthält, so ist $n = 1$ für Essigsäure so gut wie ausgeschlossen und $n = 2$ sehr wahrscheinlich geworden.

Da diese chemischen Methoden, wiewohl für die Praxis zumeist ausreichend, nicht dem logischen Einwand entgehen können, daſs sie sich nach den Umwandlungsprodukten richten und daſs bei der Umwandlung eine Änderung des ganzen Molekularkomplexes stattfinden kann, z. B. die Bildung der Essigsäure nach:

$$C_2H_6O + 2O = 2CH_2O + H_2O$$

vor sich gehe, während andererseits immerhin nur auf eine wahrscheinliche Minimalgröſse für das Molekül geschlossen werden kann, so ist es eine sehr willkommene Ergänzung, daſs physikalische Methoden dazu geeignet sind, den betreffenden Körper direkt in Bezug auf die Molekulargröſse zu prüfen.

Bei der nachstehenden Zusammenstellung der physikalischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts erscheint es dem Arbeitsplan entsprechend, eine Auswahl zu treffen.

Einerseits stehen die auf **Avogadros** Satz beruhenden Methoden, welche bei verdünnten Gasen und Lösungen Anwendung finden. Andererseits sind, speciell bei Flüssigkeiten, Bestimmungsmethoden anwendbar, von denen die von **Eötvös**, **Ramsay** und **Shields**, welche an die Änderung der Kapillarkonstante mit der Temperatur anknüpfen, als Beispiel zu nennen sind; dem empirischen Charakter derartiger Methoden entsprechend, finden dieselben ihren Platz im dritten Teil, der eben über Beziehungen zwischen Eigenschaften (also auch Kapillaritätskonstanten) und Zusammensetzung (also auch Molekulargröfse) handelt. Wir beschränken uns also hier auf:

§. 1. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen.
§. 2. „ „ „ Lösungen.
§. 3. „ „ festen Lösungen.

§. 1. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen.

A. Avogadros Satz.

Der von **Avogadro** aufgestellte Satz, auf den sich die Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen gründet, kommt bekanntlich darauf hinaus, dafs gleiche Volumina verdünnter Gase, bei demselben Druck und derselben Temperatur gemessen, gleich viele Moleküle enthalten und also das Verhältnis der Molekulargewichte demjenigen der Gewichte dieser Gasvolumina entspricht.

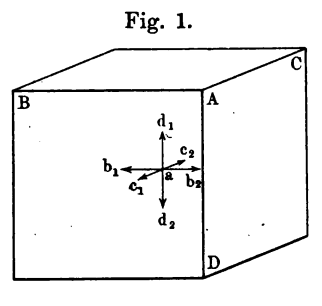
Der betreffende Satz, welcher bei seiner Aufstellung eine glückliche Zusammenstellung schon bekannter Thatsachen war, fand seine Bestätigung darin, dafs derselbe die Voraussagung neuer Thatsachen, wie die Spaltung des Chlorammoniums bei Vergasung, mit Erfolg erlaubte. Ausserdem liefs sich derselbe aus der kinetischen Gastheorie herleiten. Indem wir die Bestätigungen später als „Resultate“ anführen werden, sei hier die theoretische Ableitung vorgeführt.

Die kinetische Gastheorie, welche sich bekanntlich die Gase als aus kleinen, vollkommen elastischen, bewegenden Kugeln bestehend denkt, schliefst den Satz von **Avogadro** als Grenz-

gesetz für äufserste Verdünnung in sich. Bei derartig weitgehender Verdünnung fallen gegenseitige Attraktionen der sich bewegenden Moleküle fort und auch der Inhalt dieser Moleküle verschwindet dem vom Ganzen eingenommenen Gesamtraum gegenüber. Die Ableitung des Avogadroschen Satzes auf kinetischer Grundlage ist, allgemein gehalten, sehr umständlich, und dem Zweck dieses Werkes entsprechend mag es genügen, die Ableitung unter speciellen vereinfachenden Annahmen zu geben.

In erster Linie soll als vereinfachendes Moment angenommen werden, dafs die Geschwindigkeit sämtlicher Gasmoleküle gleich, etwa C Meter pro Sekunde, sei. In zweiter Linie sei die Bewegung innerhalb des kubischen, V Kubikmeter grofsen Gefäfses (Fig. 1), das wir betrachten wollen, derart verteilt, dafs nur Bewegungen senkrecht zu den Grenzebenen vorkommen, und zwar gleichmäfsig derart verteilt, dafs von den N vorhandenen Molekülen je ein Sechstel sich resp. nach vorn, rückwärts, nach links, rechts, oben und unten bewegt. Auf die Flächeneinheit (Quadratmeter) stöfst also in der Zeiteinheit (Sekunde) ein Sechstel der Moleküle, welche in einem senkrecht zur Fläche befindlichen Parallelopiped von der Länge C vorhanden sind, also:

Fig. 1.



$$\frac{NC}{6V}.$$

Dieselben werden mit gleicher Geschwindigkeit zurückgeworfen; das Ganze hat also in der Sekunde eine Beschleunigung von $2C$ Meter entgegen der früheren Bewegungsrichtung erfahren. Dazu ist eine Kraft (der Druck P in Kilogrammen pro Quadratmeter) notwendig, welche, entsprechend dem Satze, dafs:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung}$$

sich folgenderweise berechnet:

$$P = \frac{NC}{6V} M \times 2C = \frac{NMC^2}{3V} \text{ oder } PV = \tfrac{1}{3} NMC^2,$$

wo M die Masse eines Moleküls.

Für zwei Gase haben wir also bei gleichem Druck und Volumen:

$$(1) \qquad N_1 M_1 C_1^2 = N_2 M_2 C_2^2.$$

Die dritte Bedingung, die Gleichheit der Temperatur, schliefst nun aber eine weitere Beziehung in sich, denn es läfst sich beweisen, dafs diese Gleichheit der Temperatur einer Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht, also:

$$(2) \qquad {}^1/_2\, M_1 C_1^2 = {}^1/_2\, M_2 C_2^2$$

wonach, in Verbindung mit (1), entsteht:

$$N_1 = N_2$$

d. h. gleiche Molekülzahl bei gleichem Volum, Druck und Temperatur.

Bevor wir die Methoden beschreiben, welche die Anwendung dieses Avogadroschen Satzes erlauben, sei derselbe in eine einfache mathematische Form gebracht, die auch das Boyle- und Gay-Lussacsche Gesetz in sich schliefst. Der Ausdruck der letzteren zwei ist bekanntlich:

$$PV = RT.$$

Wird von verschiedenen Gasen die molekulare Menge genommen, so ist, nach dem eben entwickelten Avogadroschen Satze, für gleichen Druck (P) und Temperatur (T), auch das Volum (V) gleich, was also darauf hinauskommt, dafs R auf molekulare Mengen bezogen, für sämtliche Gase einen konstanten Wert hat. Nehmen wir zur Berechnung dieses Wertes von R das Kilogrammmolekül, etwa 2 kg Wasserstoff, zur Grundlage, so ist bei Atmosphärendruck und 0° C.:

$$P = 10\,333 \text{ kg pro Mtr.}^2, \quad T = 273, \quad V = \frac{2}{0{,}08956} \text{ Mtr.}^3$$

da 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck 0,08956 g wiegt. Also

$$R = 845{,}2.$$

Da diese Zahl zufällig ungefähr dem doppelten Äquivalent einer Kalorie in Kilogrammmetern $\left(\frac{1}{A} = 423\right)$ entspricht, vereinfacht sich der Ausdruck für das Boyle-, Gay-Lussac- und Avogadrosche Gesetz annähernd zu:

$$APV = 2\,T.$$

B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen.

1. Gewöhnliches Verfahren.

Die Anwendung des Avogadroschen Satzes, früher das einzige Hülfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung, hat sich seit der Ausarbeitung der auf dem Boden der Lösungstheorie ruhenden bequemen Methoden, in der Praxis wesentlich auf das Verfahren von Viktor Meyer beschränkt[1]).

Fig. 2.

Wie bei sämtlichen Methoden, kommt das betreffende Verfahren darauf hinaus, dafs das Volum V eines bekannten Gewichtes G als Gas oder Dampf bei bestimmtem Druck P und gegebener Temperatur T gemessen wird. Ein gleiches Wasserstoffvolum würde unter diesen Umständen

$$0{,}08956\, VP \frac{273}{T} = 24{,}45 \frac{PV}{T}$$

wiegen, falls Gewicht, Volum, Druck und Temperatur resp. in Gramm, Litern, Atmosphären und absoluten Centigraden gegeben sind. Da unter den beschriebenen Umständen nach Avogadro Proportionalität zwischen Gesamtgewicht und Molekulargewicht besteht, erhält man:

$$G : 24{,}45 \frac{PV}{T} = M : 2,$$

wo M dem gesuchten Molekulargewicht und 2 dem des Wasserstoffs entspricht (s. S. 16).

Bei der Ausführung nach Viktor Meyer wird ein cylindrisches Gefäfs b (Fig. 2) von etwa 200 ccm Inhalt, das in einen langen Hals mit angesetztem Seitenrohr af ausläuft, mit Luft resp. Stickstoff gefüllt und auf eine passende konstante Temperatur gebracht. Wird jetzt die gewogene Substanzmenge ver-

---

1) Siehe auch Berl. Ber. 30, 1926.

mittelst einer bei *d* angebrachten Fallvorrichtung in den Cylinder geworfen, so verdrängt der entstehende Dampf ein gleich grofses Luftvolum, welches aus dem Seitenrohr *af* entweicht und in einem graduierten Rohre über Wasser *g* aufgefangen wird.

Der grofse Vorteil dieses Verfahrens besteht bekanntlich darin, dafs die Verdampfung bei sehr hohen Temperaturen vorgenommen werden kann, welche sich nicht mehr genau ermitteln lassen. Auf das Resultat ist diese mangelhafte Kenntnis ohne Einflufs, da die zur Berechnung des Molekulargewichts notwendige Temperatur diejenige des graduierten Rohres, nicht diejenige des Cylinders ist.

2. Dampfdichtebestimmung unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes.

Wir wollen hier eine zweite Methode anführen, die, wiewohl für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von Gasen und Dämpfen bis dahin ohne Bedeutung, dennoch durch geeignete Anwendung auf Lösungen in der letzten Zeit von Interesse wurde.

Diese Methode gründet sich auf der Anwendung des zweiten Hauptsatzes, wie derselbe (Heft 1, S. 11) für den Verdampfungsprozefs in folgender Form gegeben wurde:

$$A V d P = q \frac{dT}{T},$$

wo A das Arbeitsäquivalent $= {}^1/_{423}$, V die Volumzunahme bei Verdampfung in Mtr.³ einer Menge (etwa 1 kg), die dabei q Kalorien absorbiert; P ist der Druck des gesättigten Dampfes in Kilogrammen pro Mtr.². Eine Dampfdichte — also eine Molekulargewichtsbestimmung — ergiebt sich aus dieser Beziehung, indem V, bei genügend verdünntem Zustande in gesättigtem Dampfe, dem Dampfvolum selber gleich zu setzen ist und also die Volumbestimmung durch die der Tensionsänderung mit der Temperatur und die der latenten Dampfwärme ersetzt wird.

Nehmen wir Wasser als Beispiel mit den Daten:

$$P_{10} = 9{,}14 \text{ Mm.}, \quad P_{20} = 17{,}363 \text{ Mm.}, \quad q_{15} = 584 \text{ Kal.},$$

so wird, ohne Integration, unter Benutzung der Form:

$$V = \frac{q \Delta T}{A T \Delta P} = \frac{584 . 10}{288 . 8{,}223 . 13{,}6\, A} = 77,$$

wo 13,6 das spec. Gew. des Quecksilbers ist. 77 Mtr.³ Wasserstoff wägen bei 13,2515 Mm. und 15°:

$$77 . 0{,}08956\, \frac{13{,}2515}{760} \cdot \frac{273}{288} = 0{,}114\,\mathrm{kg}$$

also wird das Molekulargewicht des Wassers nach Avogadro:

$$M : 2 = 1 : 0{,}114$$

$$M = 17{,}6$$

was dem bekannten Wert $H_2O = 18$ nahe kommt.

So zeigt auch die Beobachtung für Essigsäuredampf eine abnormale Molekulargröfse. Dieselbe sei in vereinfachter Weise berechnet, indem man sich nicht, wie oben, auf das Kilogramm, sondern auf das aus der Dampfdichte hervorgehende Molekulargewicht M bezieht. Es ist dann:

$$A V P = 2\, T \quad \text{und also} \quad \frac{dP}{P} = \frac{M q\, d T}{2\, T^2} \quad \text{oder} \quad M = \frac{2\, T^2 d P}{q P d T}.$$

Wird hier eingeführt

$$P_{10} = 6{,}6 \text{ Mm.}, \quad P_{20} = 11{,}6 \text{ Mm.}, \quad q = 85 \text{ Kal.},$$

so ist:

$$M = \frac{2 . 288^2 . 5}{85 . 9{,}1 . 10} = 107$$

statt 60 ($= C_2H_4O_2$), was der aus direkter Dampfdichtebestimmung hervorgehenden bekannten Thatsache entspricht, dafs Essigsäure als gesättigter Dampf fast doppelte Molekulargröfse aufweist resp. zum gröfseren Teil aus Doppelmolekülen besteht.

C. Resultate.

1. Anschlufs an die atomistische Auffassung.

Das wissenschaftliche Fundamentalinteresse der bei der Anwendung von Avogadros Satz erzielten Resultate besteht in der vollkommenen Durchführbarkeit des Anschlusses zwischen den auf chemischem Boden gewonnenen Atomgewichten und den auf physikalischer Grundlage bestimmten Molekulargewichten.

Die aus der Atomistik hervorgehende Notwendigkeit, dafs bei Umwandlungen die beteiligten Moleküle in ganzzahligem

Verhältnisse stehen müssen, wie etwa bei der Verbrennung von Methan (CH_4) in Stickstoffoxydul (N_2O):

$$CH_4 + 4N_2O = CO_2 + 2H_2O + 4N_2,$$

entspricht dem von Gay-Lussac gefundenen Gesetz, dafs bei Umwandlungen die Gasvolumina in ganzzahligem Verhältnisse stehen. Nach Avogadro läfst sich dasselbe aber sofort aus der Gleichung in Form der darin vorkommenden Koeffizienten herauslesen, da sämtliche Molekülsymbole dem gleichen Volum entsprechen, also:

$$\text{Vol. } CH_4 : \text{Vol. } N_2O : \text{Vol. } CO_2 : \text{Vol. } H_2O : \text{Vol. } N_2 = 1:4:1:2:4.$$

Am einfachsten gestaltet sich diese Beziehung bei den Elementen. Das Verhältnis ihrer Molekulargewichte, also ihrer Gasdichten, mufs entweder demjenigen der Atomgewichte gleich sein oder, falls die Moleküle aus Atomen in verschiedener Anzahl aufgebaut sind, dazu in ganzzahliger Beziehung stehen. Die scharfe Prüfung wird dadurch erschwert, dafs Avogadros Satz nur bei unendlicher Verdünnung Gültigkeit beansprucht. Eine Extrapolation in dieser Richtung führte neuerdings[1]) zum Schlufs, dafs die Dichten von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sich bei unendlicher Verdünnung verhalten würden wie:

$$1{,}0074 : 14{,}007 : 16,$$

während Ostwald für die Atomgewichte angiebt:

$$1{,}0032 : 14{,}041 : 16.$$

2. Bestätigung und Prüfung des Atomgewichts.

Der Bestimmung des Atomgewichts auf rein chemischem Wege haftet eine Unsicherheit an, die auch in der Geschichte der Atomgewichte sich zeigte und sich aus folgender Ueberlegung ergiebt. Wählt man sich irgend eine Einheit, z. B. H = 1 oder, was aus analytischen Rücksichten geeigneter erscheint, O = 16, so ist z. B. die Analyse des Berylliumoxyds mit 36,3 Proz. Beryllium nicht ohne weiteres für das Atomgewicht des Berylliums entscheidend, sondern von der Formel des Berylliumoxyds ab-

---

[1]) D. Berthelot, Compt. rend. 126, 954.

hängig. Wird dieselbe als BeO aufgefaſst, so entsteht ohne weiteres:

$$Be : O = 36{,}3 : 63{,}7 = x : 16$$
$$x = 9{,}1;$$

wird jedoch Be_2O_3 gewählt, und beide Ansichten hatten ihre Vertreter, dann ergiebt sich:

$$2\,Be : 3\,O = 36{,}3 : 63{,}7 = 2x : 3 \,.\, 16$$
$$x = \frac{3}{2}\,9{,}1.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung hat hier und in entsprechenden Fällen endgültige Entscheidung gebracht. Die Nichtflüchtigkeit der Sauerstoffverbindung verhinderte dort diese Bestimmung, aber bei den Chlorverbindungen war dieselbe möglich. Bei den resp. Annahmen wären die Molekulargewichte:

$$M(BeCl_2) = 9{,}1 + 71 = 80{,}1, \quad M(BeCl_3) = \frac{3}{2}9{,}1 + 106{,}5 = 120.$$

Die erste Zahl wurde von Nilson und Petterson[1]) gefunden und damit das Atomgewicht 9,1 endgültig festgestellt. Nur Halbierung des Atomgewichts u. s. w. wäre noch möglich und so giebt diese Methode nur Maximalwerthe, unterhalb welche man jedoch weder aus chemischen, noch aus physikalischen Gründen zu gehen braucht, und die auch anderweitig eine innere Bestätigung fanden (S. 17).

3. Natur der Elementmoleküle und die Polymerie.

Mehratomigkeit. Wasserstoff. Ein Hauptresultat der Molekularforschung bei den Elementen bezieht sich auf die meistens Mehratomigkeit ihrer Moleküle. Führen wir für den bestimmten Fall, Wasserstoff, die zwei Thatsachen an, die zur Beweisführung ausreichen, so sind es:

Die Dichte der Salzsäure, auf Wasserstoff bezogen, ist 18,25 und Salzsäure enthält 2,74 Proz. Wasserstoff.

Da die Dichten sich nach Avogadro wie die Molekulargewichte verhalten, läſst sich aus diesen Daten das Verhältnis

---

[1]) Siehe auch Rosenheim und Woge, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 283.

zwischen den im Wasserstoff- und Salzsäuremolekül vorhandenen Wasserstoffmengen berechnen:

$$1 : 18{,}25 \frac{2{,}74}{100} = 2 : 1.$$

Im Wasserstoffmolekül ist also das Doppelte der Wasserstoffmenge vorhanden, die sich im Salzsäuremolekül befindet, und da im letzteren nicht weniger als ein Atom Wasserstoff vorhanden sein kann, müssen im Wasserstoffmolekül wenigstens zwei anwesend sein. Derartige Betrachtungen führten bisher niemals zur notwendigen Annahme, dafs ein Wasserstoffmolekül mehr als zweiatomig sei und so wird es vorderhand als zweiatomig betrachtet, entsprechend dem Molekularsymbol H_2. Als Einheit bei Molekulargewichtsbestimmung wird deshalb meistens Wasserstoff mit $M = 2$ zur Grundlage gewählt.

Die meisten untersuchten Elemente sind, wie Wasserstoff, zweiatomig; nur wenige haben mehrere, wie Phosphor P_4, Arsen As_4, und Schwefel S_8.

Einatomige Elemente. Quecksilber. Ganz besonders interessant sind diejenigen Fälle, in denen aus den oben entwickelten Gründen das Elementmolekül als einatomig zu betrachten ist. Für Quecksilber wurde dies zunächst als wahrscheinlich hervorgehoben; die seitdem dampfförmig untersuchten Metalle (Zink, Cadmium, Kalium, Natrium) scheinen dasselbe Verhalten aufzuweisen und die neuentdeckten Elemente Argon und Helium gehören ebenfalls in diese Kategorie hinein. Das Quecksilber hat aber überdies zu einer wichtigen Untersuchung Kundts und Warburgs geführt, durch welche eine Schlufsfolgerung aus der kinetischen Theorie in Bezug auf einatomige Gase Bestätigung fand. Es handelt sich dabei um das Verhältnis der specifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum. Letztere hat offenbar den kleineren Wert und entspricht bei einatomigen Gasen der Zunahme der lebendigen Kraft der Molekularbewegung; bei mehratomigen Gasen würde sich noch eine auf Atombewegung beziehende, nicht berechenbare Gröfse hinzufügen. Nach der früheren Gleichung

$$PV = \frac{1}{3} NMC^2$$

ist diese lebendige Kraft:

$$\frac{1}{2} N M C^2 = \frac{3}{2} P V,$$

also die Zunahme pro Grad:

$$\frac{3}{2} \alpha P V,$$

wo $\alpha = 1/273$.

Findet freie Ausdehnung (bei konstantem Druck) statt, handelt es sich also um die specifische Wärme bei konstantem Druck, so wird die aufgenommene Wärme auch noch für eine äufsere Arbeitsleistung in Anspruch genommen, welche offenbar pro Grad:

$$\alpha P V$$

beträgt. Das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen ist also:

$$\frac{3}{2} \alpha P V + \alpha P V : \frac{3}{2} \alpha P V = 5 : 3 = 1{,}67$$

während es für mehratomige Gase kleiner ist, da dann das Glied $\frac{3}{2} \alpha P V$ wegen der lebendigen Kraft der Atombewegung gröfser wird. Bekanntlich wurde für Quecksilberdampf aus der Schallgeschwindigkeit die erwartete Zahl 1,67, für mehratomige Gase dagegen kleinere Werte gefunden.

Da nach S. 15 die bis dahin bestimmten Atomgewichte streng genommen Maximalwerte sind, liegt im kalorischen Befunde bei Quecksilber eine Andeutung vor, dafs hier wenigstens das Maximum nicht zu hoch gegriffen ist.

Allotropie der Elemente. Ozon und Sauerstoff. Ein drittes wichtiges Resultat der Molekulargewichtsbestimmung bei Elementen war die Deutung auf dem Boden der molekularatomistischen Auffassung von eigentümlichen, verschiedenen Verhalten eines und desselben Elementes in zwei sogenannten allotropen Formen. Sauerstoff und Ozon liefern hierzu das frappanteste Beispiel. Soret stellte fest, dafs Ozon bei dessen Verwandlung in Sauerstoff sein Volum um die Hälfte vergröfsert und somit bei der Zweiatomigkeit der Sauerstoffs (O_2) als O_3 anzusprechen ist, sodafs die Umwandlungsgleichung:

$$2 O_3 = 3 O_2$$

auf Vermehrung der Molekülzahl um die Hälfte hinweist, und somit, nach Avogadro, auf Vermehrung des Volums in gleichem Verhältnis.

Dissociation der Elemente bei hoher Temperatur. Die Halogene. Eine sehr willkommene Bestätigung der obigen Annahme von mehratomigen Elementmolekülen wurde beigebracht durch das Darthun der Möglichkeit, diese Moleküle zu spalten. Schon beim Schwefel, dessen Dampfdichte bei nicht allzu hoher Temperatur auf Moleküle S_8 weist, zeigte sich bei etwa 1000° eine allmähliche abnorme Volumvermehrung, die schliefslich zu einer der Formel S_2 entsprechenden Dichte führte. Der weitere Schritt in dieser Richtung, das Bewirken des totalen Molekulzerfalles, gelang dann Victor Meyer bei den Halogenen, indem er zunächst beim Jod nachwies, dafs die unterhalb 600° dem zweiatomigen Molekül J_2 entsprechende Dichte sich bis oberhalb 1400° halbiert, unter Bildung also von einatomigen Molekülen oder freien Atomen.

Es sei hinzugefügt, dafs auf diesem Wege die Aussicht einer Spaltung der Elemente selber, falls überhaupt möglich, liegt; das einatomige Molekül bildet eben das letzte Stadium im Abbau des unzerlegten Grundstoffs, geht der Abbau weiter, dann ist Spaltung erzielt. Es war gerade dieser Gesichtspunkt, den Victor Meyer bei seinen letzten Untersuchungen verfolgte. Schon in seinem Lübecker Vortrag „Probleme der Atomistik" (1896) wies er auf dieses Ziel hin. Seitdem hat er sich bis zu seinem Lebensende bemüht, die in dieser Richtung gehenden Versuche durchzuführen[1]) und Molekulargewichtsbestimmungen bis zu 2000° in Aussicht gestellt. Die Gefäfse aus Glas waren schon längst durch andere aus Porzellan ersetzt, dieses Material wiederum durch Platin resp. dessen noch schwerer schmelzenden Legierung mit 25 Proz. Iridium. Ganz zuletzt traten dann aus Magnesia hergestellte Gefäfse hinzu, welche in einem Kalkofen die durch Verbrennung von Graphit in Sauerstoff erzeugte Temperatur von 2000° aushielten. Weiterer Zerfall als bis zu einatomigen Molekülen wurde jedoch bis dahin bei keinem Element erzielt.

Die Polymerie. Die verschiedene Molekulargröfse, welche bei den Elementen mit verschiedenem Verhalten zusammengeht,

---

[1]) Berl. Ber. 30, 1926.

tritt bekanntlich bei Verbindungen gleicher Zusammensetzung speciell in der organischen Chemie auf und wird dort als Polymerie bezeichnet. Ganze Reihen, wie z. B.

$$(CH_2)_n,$$

gleich zusammengesetzte Körper, sind dort bekannt, wo n von 2 bis in die 30 gehen kann, begleitet von einer entsprechenden Änderung der Dampfdichte und chemischem Verhalten, indem z. B. bei Aufnahme von Brom sofort verschieden zusammengesetzte Körper entstehen:

$$(CH_2)_n Br_2.$$

§. 2. Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Lösungen.

Nachdem durch Avogadro die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen und Dämpfen dargethan war, ist durch die neue Entwickelung der Theorie der Lösungen dieselbe auch für letztere vorhanden. Diese Theorie sei also hier zunächst entwickelt und daran anschliefsend die auf dieselbe gegründeten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung nebst Resultaten und Anwendungen.

A. Die Theorie der verdünnten Lösungen.

Indem die Molekulargewichtsbestimmung bei verdünnten Gasen und Dämpfen sich auf direkte Anwendung des Avogadroschen Satzes gründete, sind bei den verdünnten Lösungen die verschiedensten Methoden, auf Gefrier- und Siedepunkts-, auf Tensionsbestimmung u. s. w. basierend, in Anwendung gebracht. Sämtliche Methoden lassen sich aber in Zusammenhang bringen mit, resp. als Schlufsfolgerungen ableiten aus, einem, dem Avogadroschen Satze vollkommen entsprechenden Gesetze, welches sich jedoch auf osmotischen statt auf Gasdruck bezieht und aussagt, dafs Lösungen, die bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck ausüben, auf gleichem Volum gleich viel gelöste Moleküle enthalten. Es läfst sich dieser Satz in sehr verschiedener

Weise herleiten. Wir wollen hier von den nach Molekularbeschaffenheit bekannten Gasen ausgehen und unseren Weg über die Gaslösung suchen.

1. Henrys Gesetz und die Konstitution des gelösten Gases.

Nehmen wir irgend ein Gas von bekannter Molekularbeschaffenheit, z. B. Stickstoff (N_2) und eine Flüssigkeit, Wasser, in der sich dieses Gas zu lösen vermag, und suchen wir die Frage zu beantworten, ob der gelöste Stickstoff der Formel N_2 entspricht, oder vielleicht als N oder N_4 u. s. w. resp. als irgend ein Hydrat vorhanden ist. Wir betrachten dann das Gleichgewicht, das bekanntlich eintritt, nachdem sich das Wasser B (Fig. 3) mit dem Stickstoff A gesättigt hat, für die betreffenden Druck- und Temperaturverhältnisse. Das eingetretene Gleichgewicht hat, kinetisch betrachtet, seinen Grund darin, daſs in gegebener Zeit von den als Gas vorhandenen Molekülen ebensoviele in B hineinwandern, als aus dieser Lösung hervortreten[1]).

Fig. 3.

A
B

Hieraus geht aber eine Konsequenz hervor für den Fall, daſs in B nur Moleküle N_2 vorhanden sind, die also den als Gas vorhandenen in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Wird dann die pro Volumeinheit in A vorhandene Menge verdoppelt, so muſs dies auch in B der Fall sein, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt, da, bei genügender Verdünnung, diese Änderung sowohl die Zahl der von A in B übertretenden gasförmigen, als die von B in A eintretenden gelösten Moleküle verdoppeln wird. Also ist in diesem Falle die Konzentration C der Lösung dem Druck P des Gases proportional

$$C = kP,$$

[1]) Bei den nachfolgenden Betrachtungen kann man sich den Dampf des Lösungsmittels, welcher, wiewohl er diese Betrachtungen nicht hinfällig macht, dennoch in A vorhanden ist, abwesend denken, indem man B von A durch eine Membran abgetrennt denkt, welche nur den gelösten Stickstoff, nicht das Wasser durchläſst.

ein Gesetz, das bekanntlich unter dem Namen Henrys Gesetz auf die Mehrheit der verdünnten Gaslösungen anwendbar ist.

Denken wir uns den Fall jetzt anders, zunächst, dafs Stickstoff in Wasser als N und nicht als N_2 vorhanden ist, so wird auch das Absorptionsgesetz ein ganz anderes. Zur Herleitung dieses abgeänderten Gesetzes denke man sich, dafs auch im Gas eine, sei es verschwindend kleine, Menge Stickstoff als N vorhanden ist, so wird sich zwischen demselben und dem im Wasser vorhandenen ein Gleichgewicht einstellen wie oben und also die Proportionalität bestehen wie dort:

$$C = k_1 P_N,$$

wo P_N der sehr kleine Partialdruck des als N gasförmig vorhandenen Stickstoffs. Dieser Partialdruck ist nun aber keineswegs dem Totaldruck P proportional, denn das Gleichgewicht, welches im Gas zwischen den beiden Stickstoffformen nach dem Symbol

$$N_2 \rightleftarrows 2\,N,$$

herrscht, verlangt auf Grund der chemischen Gleichgewichtsgesetze eine Beziehung (siehe Heft 1, S. 102):

$$P_{N_2} = K P_N^2,$$

wo P_{N_2} und P_N den resp. Partialdrucken des als N_2 und N vorhandenen Stickstoffs entsprechen und also P_{N_2} nur um einen verschwindend kleinen Betrag vom Totaldruck P differiert. Also:

$$P = K P_N^2 \quad \text{und} \quad C = k_1 P_N = k \sqrt{P},$$

wo k eine Konstante, welche gleich $k_1 / \sqrt{K}$ ist.

Jetzt würde also die Konzentration der Gaslösung nicht dem Drucke des Gases, sondern dessen Quadratwurzel proportional sein, was einer sehr weitgehenden Entfernung vom Henryschen Gesetze entspricht: ein vierfacher Druck würde jetzt nicht eine Vervierfachung, sondern eine Verdoppelung der Konzentration zur Folge haben.

Eine andere Molekularkonstitution, etwa N_3 oder N_4, würde entsprechende Abweichungen veranlassen und so bleibt nur noch der Fall zu berücksichtigen, dafs Hydratbildung, etwa von $N_2 . H_2O$, vor sich geht. Dieselbe erledigt sich in obiger Weise, indem

angenommen wird, dafs auch im Gas eine, wenn auch verschwindend kleine, Menge dieses Hydrates vorhanden ist, oder in der Lösung neben dem Hydrat eine, sei es verschwindend kleine, Menge von nicht an Wasser gebundenem Stickstoff. Beide Annahmen führen zum selben Resultat; bei Annahme einer kleinen Hydratmenge im Gas spielt sich dort ein Gleichgewicht ab, entsprechend dem Symbol:

$$N_2 . H_2 O \rightleftarrows N_2 + H_2 O,$$

dasselbe führt zur Gleichgewichtsbedingung:

$$P_{N_2 . H_2 O} = K P_{N_2},$$

wo $P_{N_2 . H_2 O}$ und P_{N_2} den resp. Partialdruck von Hydrat und Stickstoff vorstellen. Da offenbar:

$$P_{N_2} = P - P_{N_2 . H_2 O},$$

läfst sich diese Gleichung durch eine andere:

$$P_{N_2 . H_2 O} = K_1 P$$

ersetzen, wo:

$$K_1 = \frac{K}{1 + K}.$$

Da nach früherem Partialdruck und Konzentration des Stickstoffhydrats, also des gelösten Stickstoffs einander proportional sind, stellt sich Proportionalität von Druck und Konzentration heraus:

$$C = kP,$$

ganz, wie wenn der Stickstoff als N_2 und nicht als $N_2(H_2O)$ gelöst wäre. Auf das Absorptionsgesetz übt also das Vorhandensein etwaiger Hydrate keinen Einflufs aus und, ganz allgemein, entspricht der Fall, dafs irgend ein Hydrat $N_a(H_2O)_b$ vorhanden ist, dem mit einer Lösung wasserfreier Moleküle N_a.

Wir können also für die Gase, welche bei Übergang in Lösung dem Henryschen Gesetze Genüge leisten, schliefsen, dafs dieselben in Lösung ihre Gasmolekulargröfse beibehalten haben und nur dahingestellt lassen, ob etwa eine Hydratbildung, immerhin unter Beibehalten dieser Molekulargröfse, stattgefunden hat. Wie erwähnt, gehören in diese Kategorie fast sämtliche, in Bezug auf Absorption untersuchte Gase: N_2, H_2, O_2, CO_2, CO, N_2O, CH_4, C_2H_4, H_2S, NO, C_4H_{10}, C_2H_6 in Wasser und Alkohol;

CO_2 in Schwefelkohlenstoff und Chloroform; C_2H_2 in Aceton[1]). Bei NH_3 und SO_2 in Wasser treten Andeutungen von abweichendem Verhalten auf und bei HCl in Wasser liegt eine derartige Abweichung vom Henryschen Gesetze vor, dafs auf eine ganz veränderte Molekulargröfse bei Übergang in Lösung zu schliefsen ist.

2. Avogadros Satz für gelöste Körper.

Das Wesentliche der obigen Beweisführung für unseren Zweck ist nicht, dafs von den letzterwähnten zehn, zwölf Gasen die Molekulargröfse auch nach deren Übergang in Lösung bekannt ist, sondern das Prinzip, dafs, falls Henrys Absorptionsgesetz den Thatsachen entspricht, ein Gas bei Übergang in Lösung seine Molekulargröfse nicht ändert. Bei der beschränkten Prüfung des Absorptionsverhaltens und speiell auch, weil die meisten Körper, der geringen Flüchtigkeit wegen, sich nicht als Gas oder Dampf von experimentell zugänglicher Dichte untersuchen lassen, ist das erörterte Prinzip in seiner direkten Anwendung von untergeordneter Bedeutung. Es handelt sich daher jetzt um die Frage, auch ohne Prüfung des Absorptionsverhaltens vorauszusagen, von welcher Beschaffenheit irgend ein gelöster Körper als Gas oder Dampf sein mufs, damit er bei Absorption dem Henryschen Gesetze gehorcht, und die Antwort wird sein, dafs dies Gas oder dieser Dampf dann bei gleicher Temperatur und Konzentration einen Druck ausüben mufs, der dem osmotischen Drucke des betreffenden Körpers in gelöstem Zustande entspricht.

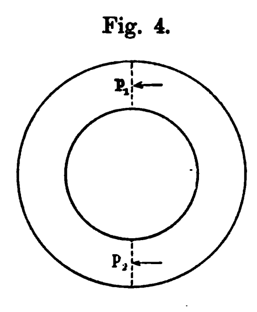
Der hierfür zu gebende Beweis sei in einer Form geführt, wie er zum Teil von mir[2]), zum Teil von Lord Rayleigh[3]), zum Teil in einer Privatkorrespondenz von Dr. Donnan gegeben wurde.

Bevor wir auf den hier beizubringenden Beweis, in dem es sich um osmotischen Druck und halbdurchlässige Wände, das ist

[1]) Compt. rend. 124, 988. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 488. — [3]) Nature 55, 253.

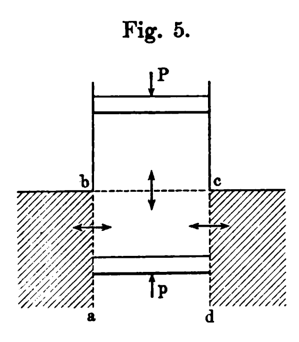
also Membrane, die nur das Lösungsmittel durchlassen, handelt, eingehen, sei betont, dafs jede Vorstellung, die man sich über den Mechanismus des Entstehens vom osmotischen Drucke oder der Wirkung der semipermeablen Membran macht, ohne Einflufs auf die weitere Entwickelung ist. Die Frage also, ob der Druck vom Lösungsmittel oder vom gelösten Körper herrührt, kann ganz aufser Spiel bleiben; ebenso diejenige, ob derselbe auf Stofs oder Anziehung begründet ist. Auch die Wirkung der Membran, sei es als Sieb, sei es durch vorübergehende Absorption, ist einerlei. Dies alles geht schon daraus hervor, dafs die zu gebende Beweisführung in der Thermodynamik begründet, demnach frei von Voraussetzungen über den Mechanismus ist. Auch leuchtet ein, wie bei Annahme der Möglichkeit, dafs zwei verschiedene halbdurchlässige Membranen einen verschiedenen osmotischen Druck veranlassen, sich die Notwendigkeit eines Perpetuum mobiles einstellt, indem z. B. in einem Ringe, Fig. 4, rechts die Lösung, links das Lösungsmittel gedacht wird, oben und unten getrennt durch Membranen, welche einen osmotischen Druck von resp. p_1 und p_2 veranlassen. Eine etwaige Druckdifferenz $p_1 - p_2$ würde dann eine Strömung herbeiführen, die, da sämtliche Verhältnisse ungeändert bleiben, nie zum Stillstand käme.

Fig. 4.

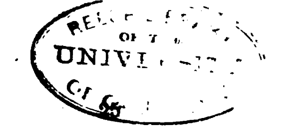


Schreiten wir, nach dieser Überlegung, zum eigentlichen Beweis. Durch einen umkehrbaren Kreisprozefs, bei konstanter Temperatur T durchgeführt, wird einer z. B. wässerigen Lösung, etwa 1 kg, des gelösten Körpers X in Gas- oder Dampfform entzogen und wieder zurückgegeben.

Fig. 5.



Die Entnahme des gelösten Körpers X findet mittels halbdurchlässiger Wände statt: Die Lösung ist dabei vom ungelösten, dampfförmigen X durch eine Wand bc (Fig. 5) getrennt, welche nur das Gas durchläfst, während die Gelegenheit zum



Übertreten des Lösungsmittels gegeben ist durch die Wände *ab* und *cd*, jenseits derer sich das reine Lösungsmittel befindet. Gas- oder Dampfdruck und osmotischer Druck werden im Gleichgewicht gehalten durch zwei resp. oben und unten befindliche Kolben. Es nehme nun 1 kg vom gelösten Körper X als Dampf bei der Temperatur T und dem Druck P (in kg pro m²) ein Volum von V m³ ein. Die Absorptionsverhältnisse sind derart, dafs diesem Dampf eine Lösung Gleichgewicht hält, die 1 kg von X in v m³ enthält, welche Lösung einen osmotischen Druck von p (in kg pro m²) ausübt. Bewegen sich jetzt beide Kolben aufwärts, so läfst sich reversibel 1 kg von X aus der Lösung in Dampfform entfernen, wobei eine Arbeit gewonnen wird:

$$PV = RT \qquad (1)$$

indem eine osmotische Arbeit geleistet wird, die wir deshalb mit negativem Vorzeichen anführen wollen:

$$-pv \qquad (2)$$

Ein zweiter Vorgang bringt nunmehr den Dampf X in die Lösung zurück. Zunächst läfst man sich den Dampf bis zu einem sehr grofsen Volum V_∞ ausdehnen und gewinnt:

$$\int_V^{V_\infty} P d V = RT \int_V^{V_\infty} \frac{d V}{V} = RTl \frac{V_\infty}{V} \qquad (3)$$

der so verdünnte Dampf wird mit einem Volum v Wasser zusammengebracht, welcher Vorgang für den Grenzfall eines unendlich grofsen Wertes von V_∞ reversibel wird, da unter diesen Umständen das Wasser vom unendlich verdünnten, dampfförmigen X nichts aufzunehmen vermag. Jetzt wird der Kolben niedergedrückt und so X in Lösung übergeführt unter Aufwand einer Arbeitsmenge:

$$-\int_0^{V_\infty} P_1 d V_1.$$

Hierin entspricht jedoch P_1 nicht dem Wert:

$$P_1 V_1 = RT,$$

sondern ist kleiner, weil ein Teil des Dampfes sich gelöst hat. Dieser Teil ist beim Drucke P gerade 1 kg, also bei einem Drucke

P, falls **Henrys** Absorptionsgesetz zutrifft, P_1/P kg; ungelöst bleibt demnach $1 - P_1/P$ und P_1 ergiebt sich aus:

$$P_1 V_1 = \left(1 - \frac{P_1}{P}\right) RT = RT - P_1 V,$$

wonach:

$$P_1 = \frac{RT}{V_1 + V}.$$

Wir bekommen also für den Arbeitsaufwand:

$$-\int_0^{V_\infty} P_1 d V_1 = - RT \int_0^{V_\infty} \frac{d V_1}{V_1 + V} = - RTl \frac{V + V_\infty}{V},$$

was für den Grenzwert von unendlich grofsem V_∞ hinauskommt auf:

$$- RTl \frac{V_\infty}{V} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Da die Gesamtarbeit in bei konstanter Temperatur durchgeführtem, reversiblem Kreisprozefs gleich Null sein mufs, wird:

$$(1) + (2) + (3) + (4) = RT - pv + RTl \frac{V_\infty}{V} - RTl \frac{V_\infty}{V} = 0$$

oder

$$pv = RT.$$

Also beim Vergleich mit:

$$PV = RT$$

ist, falls T gleich ist, während V und v denselben Wert haben:

$$P = p.$$

Dies entspricht dem anfangs hervorgehobenen Resultate, dafs die Beschaffenheit des Dampfes irgend eines gelösten Körpers, soll er sich dem **Henry**schen Absorptionsgesetze entsprechend lösen, derart sein mufs, dafs bei gleicher Konzentration und Temperatur der Gasdruck dem osmotischen Drucke gleich sein mufs.

Wir wissen nun aber nach früherem, dafs ein derartiger sich nach **Henrys** Gesetz lösender Dampf in Lösung und Dampf gleiche Molekularbeschaffenheit zeigt und können also aus dem osmotischen Drucke für gelöste Körper sämtliche Schlüsse ziehen, die aus dem Gas- oder Dampfdruck für Gase oder Dämpfe zu

ziehen sind, d. h. Avogadros Satz auf Lösungen anwenden unter Ersatz des Gasdruckes durch den osmotischen Druck.

Aus dieser notwendigen Gleichheit von Gas- und osmotischem Druck bei gleicher Molekularbeschaffenheit in Lösung folgt nun aber auch, dafs der osmotische Druck den Gasgesetzen, also von Boyle und Gay-Lussac, gehorcht. Eine Bemerkung über die Natur des osmotischen Druckes knüpft sich hierbei an; gehorcht derselbe dem Gay-Lussacschen Gesetz und ist er also der absoluten Temperatur proportional, so wird er beim absoluten Nullpunkte, wie der Gasdruck, gleich Null und hört also auf dort, wo die Molekularbewegung zum Stillstand kommt. Es liegt also nahe, die Ursache des osmotischen Druckes in kinetischen Gründen und nicht in Anziehungen zu suchen.

Eine zweite allgemeine Bemerkung schliefst an die oben erwähnten Gasgesetze an. Wie dort, handelt es sich auch hier um Grenzgesetze, die erst bei unendlicher Verdünnung vollkommene Gültigkeit beanspruchen. So bezieht sich auch wohl das eben in Bezug auf die kinetische Natur des osmotischen Druckes betonte auf denjenigen Teil desselben, welcher bei zunehmender Verdünnung vorherrschend wird, während bei gröfseren Konzentrationen offenbar die Anziehung des Lösungsmittels eine Rolle mitspielen mufs, ja schliefslich ganz vorherrschend wird, da dieselbe mit dem Quadrat der Concentration ansteigt, während die Zahl der Molekularstöfse jener nur einfach proportional ist.

B. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern[1]).

Wie bei Gasen Molekulargewichtsbestimmung bei Kenntnis in Gas- oder Dampfform, von Gewicht, Volum, Temperatur und Druck möglich ist, so genügen nunmehr bei Lösungen zu demselben Zweck die betreffenden vier Daten, falls der osmotische Druck die Rolle des gewöhnlichen Druckes übernimmt.

---

[1]) Verschaffelt. Le poids moléculaire de l'eau et de l'iode. Acad. des Sciences de Belgique, Bruxelles 1896; Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1898.

Vom theoretischen Standpunkte wendet man sich dann zunächst zum osmotischen Druck selber; jedoch hat die Praxis das Heranziehen von indirekt mit diesem Druck zusammenhängenden Gröfsen geboten, und so wollen wir nacheinander die direkten und indirekten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern vorführen.

1. Direkte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Körpern.

a. Vergleich des osmotischen Druckes verschiedener Lösungen (Isotonie). Während bei Gasen die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des Avogadroschen Satzes eine leicht durchführbare Operation ist, stöfst bis dahin bei Lösungen die direkte Anwendung des dafür entsprechend geltenden Gesetzes auf die Schwierigkeit der osmotischen Druckmessung, welche Schwierigkeit durch die notwendige Darstellung einer halbdurchlässigen Wand bedingt wird, einer Wand also, welche nur das Lösungsmittel, nicht die gelöste Substanz durchläfst. Handelt es sich um Messung des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach, so hat diese Membran überdies einem unter Umständen starken Druck zu widerstehen, was die Aufgabe wiederum erschwert, und so wollen wir zunächst die Methoden zusammenstellen, bei denen die durch den Druck veranlafste Schwierigkeit gehoben wird, indem nicht direkt Druckmessung an einer Lösung, sondern Vergleich zweier Lösungen von gleichem osmotischen Druck vorgenommen wird; in zweiter Linie werden dann die wenigen Messungen des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach anzuführen sein.

Zunächst etwas über die halbdurchlässige Wand. Die eigentümliche Fähigkeit, das eine durchzulassen, das andere nicht, scheint nicht so sehr auf Siebwirkung zurückzuführen, als vielmehr auf die Fähigkeit, nur das eine zu lösen, resp. zu absorbieren oder lose zu binden. Für Gase besteht eine derartige selektive Fähigkeit, z. B. beim Palladium [1]) für Wasserstoff, das

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 518; Hoitsema, ibid. 17, 1.

bekanntlich auch vom Palladium absorbiert wird. Für Flüssigkeiten hat Nernst[1]), von dem obigen Grundgedanken ausgehend, eine halbdurchlässige Wand dargestellt, indem er eine mit Wasser angefeuchtete Tierblase benutzte und einerseits (feuchten) Äther allein, andererseits (feuchten) Äther, in dem Benzol gelöst war, nahm. Der in Wasser etwas lösliche Äther geht durch die Membran zur benzolhaltenden Abteilung, während das Benzol, als unlöslich in Wasser, nicht durchzugehen vermag. Ganz neulich wurde dann die schon von Graham entdeckte selektive Fähigkeit des Kautschuks, um z. B. schweflige Säure und Kohlensäure durchzulassen, mit Rücksicht auf Flüssigkeiten untersucht[2]): während Methyl- und Äthylalkohol z. B. nicht hindurchgehen, ist dies im Gegenteil mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin u. s. w. wohl der Fall und, falls letztere Flüssigkeiten einerseits vor der Membran angebracht sind, während andererseits z. B. Methylalkohol befindlich ist, gehen Äther u. s. w. hindurch. Überdies zeigte sich, dafs die Geschwindigkeit dieses Hindurchgehens mit der Geschwindigkeit, mit der die betreffende Flüssigkeit vom Kautschuk aufgenommen wird, gleichen Schritt hält. Erwähnt sei schliefslich, dafs Tamman in den Zeolithen ein ebenfalls nur für Wasser, nicht für darin gelöste Substanzen durchlässiges Material gefunden hat; diese Zeolithen sind bekanntlich hydratische Silikate, die nach Mallard die eigentümliche Fähigkeit besitzen, Wasser abzugeben und aufzunehmen ohne Zerfall des krystallinischen Zusammenhanges.

Während die obigen Membranen für die Erklärung der Halbdurchlässigkeit von Wichtigkeit waren, ist für die eigentlichen Messungen bis dahin meist ganz anderes Material benutzt und zwar Membrane, wie sie der Tier- oder Pflanzenorganismus enthält und schliefslich die sogenannte Niederschlagsmembran von Traube.

Die wenig resistenten Membranen des Pflanzen- oder Tierorganismus haben sich als halbdurchlässige Wände vorzüglich

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 38. — [2]) Raoult, Compt. rend. 121, 187; Fusin, ibid. 121, 794.

bewährt und von jeder der beiden Gruppen sei hier ein Beispiel angeführt. In erster Linie kommt dann der Protoplasmaschlauch der Pflanzenzelle[1]), eine elastische Membran, welche frei in der Zellhaut befindlich, durch den osmotischen Druck des Inhaltes gegen diese Zellhaut angedrückt wird. Wird demnach die betreffende Zelle oder eine für mikroskopische Beobachtungen geeignete Zellenschicht in eine Salzlösung von hohem osmotischen Druck eingetaucht, so zieht sich der betreffende Schlauch von der Zellwand zurück: es findet sogenannte Plasmolyse statt, was bei gefärbtem Protoplasmainhalt (*Tradescentia discolor*) sich sehr deutlich zeigt. Verschiedene Substanzlösungen, die einen so hohen osmotischen Druck ausüben, dafs sie diese Plasmolyse eben bewirken, sind unter sich in Bezug auf osmotische Wirkung gleich, sind sogenannt isotonisch, besitzen also, nach dem auf Lösungen ausgedehnten Avogadroschen Satze, in demselben Volum gleich viel gelöste Moleküle. So zeigte sich z. B. eine 5,96 prozentige Lösung von Raffinose (mit damals unbekanntem Molekulargewicht) isotonisch mit einer Lösung von Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$), die 0,1 g-Mol. im Liter enthielt (also 3,42 prozentig war); das Molekulargewicht x der Raffinose ist demnach nicht weit entfernt von 596:

$$3{,}42 : 5{,}96 = 342 : x \qquad x = 596,$$

was, da für Raffinose nur die Wahl zwischen $C_{12}H_{22}O_{11}.3\,H_2O = 396$ (Berthelot und Ritthausen), $C_{18}H_{32}O_{16}.5\,H_2O = 594$ (Loiseau und Scheibler) und $C_{36}H_{64}O_{32}.10\,H_2O = 1188$ (Tollens und Rischbiet) vorlag, für die zweite Formel entscheidend war, die sich seitdem auch auf chemischem Wege bestätigt hat, indem Raffinose sich unter Aufnahme von Wasser in drei Moleküle von je sechs Kohlenstoffatomen enthaltenden Zuckern (Glucose, Lävulose und Galactose) spaltet:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6.$$

Eine entsprechende Bestimmung der Isotonie mit physiologischen Hülfsmitteln, jetzt aber dem Tierorganismus entlehnt,

[1]) de Vries, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 440.

läfst sich nach Hamburger[1]) mit roten Blutkörperchen durchführen, wobei die zu untersuchende Lösung etwa im Probierrohr mit ein paar Tropfen defibriniertem Blut geschüttelt wird. Zwei Erscheinungen treten dann ein, je nachdem die Lösung einen grofsen oder kleinen osmotischen Druck ausübt; im ersten Falle geben die roten Körperchen ihren Farbstoff an die Flüssigkeit ab, im zweiten sinken sie in der farblosen Flüssigkeit zu Boden. Flüssigkeiten, die in dieser Hinsicht auf der Grenze liegen, sind wiederum isotonisch und so liegt hier ein leicht zugängliches Hülfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung vor.

Eine derartige Isotonie wurde schliefslich auch ohne physiologische Hülfsmittel von Tamman[2]) festgestellt unter Benutzung einer sogenannten Niederschlagsmembran, das ist eine durch gegenseitige Berührung zweier Lösungen erhaltene kolloidale Haut. Das bis dahin in dieser Richtung bewährteste Ferrocyankupfer, erhalten durch schichtenweises Zusammentreffen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat, wurde als Membran benutzt und das Übertreten des Wassers in der einen oder anderen Richtung wurde vermittelst Töplers Schlierenapparat beobachtet; es zeigt sich dort, wo Wasser eintritt, ein in der specifisch schwereren Salzlösung aufsteigender Strom und wo umgekehrtes stattfindet, ein durch lokale Dichtezunahme veranlafster, abwärts gehender Strom.

b. Bestimmung des osmotischen Druckes der absoluten Gröfse nach. Wie schon erwähnt, ist die absolute Druckmessung bei osmotischen Vorgängen dadurch erschwert, dafs nicht nur die Anforderung der halbdurchlässigen Membran gestellt wird, sondern auch diejenige einer genügenden Resistenz mit Rücksicht auf die häufig bedeutende Druckgröfse. Die sich so vorzüglich bewährenden Membranen des Organismus, welche bei Beurteilung von Isotonie in erster Reihe stehen, sind aus diesem Grunde für die jetzige Aufgabe wertlos geworden und so liegen nur ganz vereinzelte, mit Erfolg durchgeführte Ver-

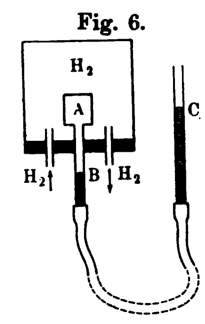
---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 319. — [2]) Wied. Ann. 34, 299.

suche vor, die jedoch mit Rücksicht auf die Prüfung der osmotischen Gesetze von überwiegender Bedeutung sind.

Es sei zunächst eine Messung von **Ramsay** an Gasen[1]) erwähnt, die auch für Kenntnis des Mechanismus, durch den osmotischer Druck zu stande kommt, sehr lehrreich ist. Ein Palladiumgefäfs A (Fig. 6) bildete die Membran und enthielt Stickstoff, dessen Druck in aus der Figur ersichtlicher Weise zu messen war. Dann wird A von einem Wasserstoffstrome ebenfalls bekannten Druckes umspült und das durch die Palladiumwand eintretende Gas erhöht den Druck in A um einen Betrag, der dem äufseren Wasserstoffdruck annähernd gleich kommt (würde mit ihm vielleicht, falls die äufsere Atmosphäre nicht von vornherein mehr Wasserstoff enthielt, ganz zusammenfallen). Der (osmotische) Überdruck des im Wasserstoff vorhandenen (gelösten) Stickstoffs entspricht also dem Drucke des Stickstoffs allein (wie es **Avogadros** Satz für Lösungen verlangt).

Fig. 6.



In zweiter Linie seien dann die Messungen **Pfeffers**[2]) an Lösungen erwähnt. Derselbe benutzte als halbdurchlässige Wand die Membran von Ferrocyankupferniederschlag und erteilte dieser Wand eine genügende Resistenz, indem er dieselbe innerhalb einer kleinen Batteriezelle anbrachte, und zwar durch gleichzeitiges Eintauchen der angefeuchteten Zelle in Kupfersulfat und Anfüllen mit Ferrocyankalium. Beiderseitige Diffusion führte dann die gewünschte Membranbildung herbei. Mit dem so erhaltenen Apparate wurde die Messung des osmotischen Druckes an einer einprozentigen Zuckerlösung (1 g in 100,6 cm³) mit folgendem Resultat ausgeführt:

Temp. (t)	Osm. Druck (P)	$M = 0{,}813 \frac{273+t}{P}$
7°	0,664 Atm.	343
14°	0,681 „	343
22°	0,721 „	333
32°	0,716 „	346
36°	0,746 „	337

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 518. — [2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Man berechnet aus diesen Daten das Molekulargewicht M nach der auf Grund von Avogadros Satz erhaltenen Beziehung (S. 11):

$$G : 24{,}45 \frac{PV}{T} = M : 2,$$

wo G das Gewicht in Grammen (= 1), V das Volum in Litern (0,1006), also:

$$M = 0{,}813 \frac{273 + t}{P}.$$

Die so berechneten Werte sind in der letzten Kolumne angeführt und in gutem Einklang mit der von der Formel des Zuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, verlangten Zahl 342. Dennoch hat sich, ungeachtet mehrerer Versuche[1], die absolute Messung des osmotischen Druckes bis dahin nicht zu einer geeigneten Methode der Molekulargewichtsbestimmung ausgebildet.

2. Indirekte Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung.

Während die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes wegen Nichtvorhandenseins einer geeignet resistenten, semipermeabelen Membran bisher auf Schwierigkeiten stöfst, die das Verfahren umständlich, mitunter unausführbar machen, hat man sich behufs der Molekulargewichtsbestimmung anderen Eigenschaften der Lösung zugewandt, welche in berechenbarem Zusammenhange mit dem osmotischen Drucke stehen.

Ganz allgemein läfst sich in Bezug auf diese Methoden mit Nernst aussagen, dafs jede Trennungsweise von Lösungsmittel und gelöstem Körper eine Molekulargewichtsbestimmung in sich schliefst. Dies rührt daher, dafs eine derartige Trennung einen Kreisprozefs ermöglicht, bei welchem das Lösungsmittel, nachdem es in der betreffenden Weise getrennt ist, wieder osmotisch, also vermittelst einer halbdurchlässigen Wand, mit der

[1]) Ladenburg, Berl. Ber. 22, 1225. Adie, Chem. Soc. Journ. 1891, p. 344. Ponsot, Compt. rend. 125, 867. Naccari, Rend. Acc. Lincei 1897, 1, 32.

getrennten oder gelösten Substanz zusammengebracht werden kann. Wird dieser Kreisprozefs reversibel ausgeführt, indem z. B. der osmotische Vorgang in einem Cylinder mit Kolben vorgenommen gedacht wird, derart, dafs die Wand des die Lösung enthaltenden Cylinders halbdurchlässig und vom Lösungsmittel umgeben ist, während auf den Kolben ein gerade dem osmotischen Druck gleicher Gegendruck ausgeübt wird, so entsteht unter Anwendung der Thermodynamik eine Beziehung, welche die Möglichkeit einer Molekulargewichtsbestimmung in sich schliefst.

Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich die zur Molekulargewichtsbestimmung geeigneten indirekten Methoden in zwei Gruppen einteilen, je nachdem der grundlegende Kreisprozefs bei konstanter Temperatur durchgeführt werden kann oder nicht; im ersten Falle gestaltet sich die theoretische Begründung am einfachsten und kann sogar öfters durch eine einfache Beweisführung ohne Thermodynamik ersetzt werden.

a) Der Kreisprozefs läfst sich bei konstanter Temperatur durchführen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Tensionsmessung. Die Trennungsweisen von gelöstem Körper und Lösungsmittel, welche einen bei konstanter Temperatur durchführbaren Kreisprozefs ermöglichen, haben als gemeinsames Merkmal, dafs sie bei jeder Temperatur durchführbar sind, sei es durch Trennung als Dampf, sei es durch Ausschütteln mittels eines dritten Körpers. Je nachdem hierbei die gelöste Substanz oder das Lösungsmittel abgeschieden wird, handelt es sich um eine verschiedene Methode und so erhält man folgenden Überblick:

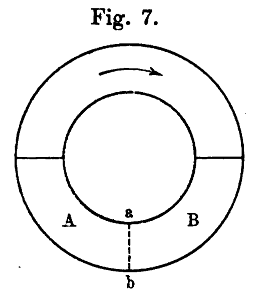
1. Trennung als Dampf.
   α) Der gelöste Körper scheidet sich ab. Absorptionsverhalten.
   β) Das Lösungsmittel scheidet sich ab. Tensionsabnahme.
2. Trennung durch ein Lösungsmittel.
   α) Der gelöste Körper scheidet sich ab. Theilungsverhältnis.
   β) Das Lösungsmittel scheidet sich ab. Löslichkeitsabnahme.

In Bezug auf die Methode zur Molekulargewichtsbestimmung, welche zuerst erwähnt wurde und sich auf das Absorptionsverhalten gründet, sei auf S. 20 verwiesen und hier nur hervorgehoben, dafs bei Gültigkeit von Henrys Absorptionsgesetz (Proportionalität von Druck des Gases und dessen Konzentration in Lösung) das betreffende absorbierte Gas in Lösung mit ungeänderter Molekulargröfse übergegangen ist.

Die zweite Methode, welche sich auf die durch gelöste Körper veranlafste Tensionsabnahme gründet, kommt jetzt in Betracht.

Die Tension einer Lösung steht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem osmotischen Druck. Offenbar müssen z. B. zwei Lösungen in einem gleichen Lösungsmittel, falls dieselben gleichen osmotischen Druck aufweisen, also isotonisch sind, auch gleiche Maximaltension zeigen. Im anderen Falle wäre ja ein Perpetuum mobile notwendig im Sinne der Fig. 7. Die beiden isotonischen Lösungen *A* und *B* sind durch eine halbdurchlässige Wand getrennt gedacht; sie sollen eine verschiedene Maximaltension aufweisen, die also im oberhalb der Lösungen befindlichen Dampfraume eine Dampfströmung etwa von links nach rechts veranlafst. Die Verdünnung und die Konzentrationszunahme, welche dadurch resp. in *B* und *A* veranlafst werden, macht dann eine Bewegung des Lösungsmittels durch *ab* von rechts nach links notwendig und damit sind die Bedingungen für das Perpetuum mobile gegeben, welches nur unter der Annahme hinfällig wird, dafs die Isotonie auch mit Gleichheit in den Maximaltensionen zusammengeht.

Fig. 7.



Aber auch die Gröfse der Tensionsänderung, welche ein Lösungsmittel durch Aufnahme gelöster Körper erleidet, läfst sich berechnen, wie aus nachfolgendem erhellt.

Ableitung vom Gesetz der Tensionsabnahme ohne Thermodynamik. Es sei diesbezüglich zunächst der einfache, von

Arrhenius[1]) herrührende Beweis ohne Thermodynamik gegeben. Man denke sich ein osmotisches Gleichgewicht durch die halbdurchlässige Wand *ab* ermöglicht, oberhalb deren irgend eine Lösung bis zur Höhe *AB* (Fig. 8) aufgestiegen ist. Das vorausgesetzte Gleichgewicht verlangt, dafs nun auch nicht durch Destillation das Lösungsmittel sich aus der Lösung zum Lösungsmittel oder umgekehrt bewegt. Die Tension, welche in *B* der Maximaltension p vom Lösungsmittel entspricht, ist aber in *A* geringer und zwar um das Gewicht der Dampfsäule *AB*, die auf *B* lastet; also mufs auch die Maximaltension der Lösung, welche sich in *A* geltend macht, entsprechend, etwa um Δp, geringer sein als die des Lösungsmittels. Wie aber die Tensionsabnahme dem Druck der Dampfsäule auf *CD* entspricht, so entspricht das Gewicht der auf *ab* ruhenden Flüssigkeitssäule dem osmotischen Druck P und, falls man beide auf gleiche Oberflächengröfse bezieht, verhält sich die Tensionsabnahme zum osmotischen Druck wie das Gewicht irgend eines Dampfvolums zum Gewicht des gleichen Volums vom Lösungsmittel. Nehmen wir einfachshalber ein Kilogrammmolekül M Dampf, ist dessen Volum im Dampf v Liter, so besteht unter Anwendung von Avogadros Satz auf Dampf und Lösung die Beziehung:

Fig. 8.

A
B
C
D
a
b

$$pv = PV, \qquad \text{also } v = \frac{P}{p} V,$$

wo p und P resp. Tension oder Dampfdruck und osmotischen Druck darstellen und V das Volum, in Litern, eines Kilogrammmoleküls der gelösten Substanz. Ist die Zusammensetzung der Lösung gegeben als Mischung von n Molekülen gelöster Substanz auf N Moleküle Lösungsmittel, dabei für letzteres das Molekulargewicht M gewählt, wie es sich aus der Dampfdichte ergiebt, jedoch ohne jede Annahme über die Gröfse dieses Molekulargewichtes in der Flüssigkeit, so kommt ein gelöstes Molekül m in $m + \frac{N}{n} M$ Kilogramm Lösungsmittel vor, was, falls N grofs

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 115.

ist, für verdünnte Lösungen also, sich zu $\frac{NM}{n}$ vereinfacht; dies ist demnach das Gewicht vom Volum V der Lösung und das von v entspricht somit $\frac{P}{p} \cdot \frac{NM}{n}$.

Dadurch entsteht die Beziehung:

$$P : \varDelta p = \frac{PNM}{pn} : M$$

oder:

$$\frac{\varDelta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Dies entspricht in etwas abgeänderter Form dem Satze von Raoult. Derselbe bezieht sich auf die sogenannte relative molekulare Tensionsabnahme, d. h. den für einprozentige Lösung erhaltenen Wert $\varDelta p / p$, multipliziert mit dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, also:

$$\frac{\varDelta p}{p} m = \frac{n}{N} m,$$

wo, da 1 Thl. gelöste Substanz in 100 Thln. Lösungsmittel enthalten ist:

$$nm : NM = 1 : 100 \text{ oder } \frac{nm}{N} = 0{,}01 M,$$

somit:

$$\frac{\varDelta p}{p} m = 0{,}01 \, M,$$

mit anderen Worten, die relative Tensionsabnahme ist gleich einem Hundertstel des Molekulargewichtes vom Lösungsmittel, wobei immer zu beachten, dafs letzteres sich auf das aus der Dampfdichte hervorgegangene Molekulargewicht bezieht.

Folgende Tabelle enthält die für ziemlich verdünnte Lösungen erhaltenen Resultate[1]):

Lösungsmittel	M	$\frac{\varDelta p}{p} m$
Wasser	18	0,185
Chlorphosphor	137,5	1,49
Schwefelkohlenstoff . .	76	0,8
Chlorkohlenstoff. . . .	154	1,62
Chloroform	119,5	1,3

[1]) Raoult, Compt. rend. 87, 167.

Lösungsmittel	M	$\frac{\Delta p}{p} m$
Amylen	70	0,74
Benzol	78	0,83
Jodmethyl	142	1,49
Brommethyl	109	1,18
Äther	74	0,71
Aceton	58	0,59
Methylalkohol	32	0,33
Quecksilber[1])	200	2

Bemerkt sei noch, dafs, wie bei sämtlichen aus der Lösungstheorie hervorgehenden Gesetzmäfsigkeiten, auch hier nur bei unendlicher Verdünnung von strenger Gültigkeit die Rede sein kann. Es sei deshalb für diese Umstände der Beweis wiederholt, nunmehr unter Zuhülfenahme der Thermodynamik und unter nochmaliger Betonung, dafs der auf Tensionserniedrigung sich beziehende Satz nichts über das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels aussagt.

Thermodynamische Ableitung vom Gesetze der Tensionsabnahme. Die Lösung enthalte nunmehr auf 1 kg Lösungsmittel da kg gelöste Substanz, welche im Lösungsmittel das Molekulargewicht m hat. Wir entziehen derselben osmotisch und reversibel, also vermittelst Kolben und Cylinder, diejenige Menge des Lösungsmittels, in der gerade ein Kilogrammmolekül gelöster Substanz vorhanden ist, unter Aufwand einer Arbeitsmenge (S. 10):

$$A\,V d P = 2\,T,$$

wo dP der osmotische Druck in Kilogramm pro Mr^2, welcher durch die Aufnahme in Lösung von da auf 1 kg sich entwickelt hat, V das Volum in Mr^3, in dem ein Kilogrammmolekül gelöst ist.

Die eben entzogene Menge des Lösungsmittels wird durch Verdampfung und Kondensation reversibel zurückgegeben. Wir gewinnen zunächst Arbeit durch reversible Verdampfung bei p und T (1); danach eine zweite Menge, welche bei Ausdehnung des Dampfes erhalten wird, bis der Druck demjenigen der Lösung

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 359.

$p - dp$ gleich gekommen ist. Diese Arbeit ist für das dampfförmige Kilogrammmolekül M:

$$A v dp = 2T \frac{dp}{p},$$

also für die Menge $\frac{m}{da}$, um die es sich handelt:

$$\frac{2\,Tdp}{p} \cdot \frac{m}{M da}$$

Schliefslich wird der Dampf in Berührung mit dem Lösungsmittel kondensiert, bei $p - dp$ und T, wobei gerade die in (1) gewonnene Arbeitsmenge in Anspruch genommen wird. Der so bei konstanter Temperatur ausgeführte Kreisprozefs, in dem also der Temperaturfall gleich Null ist, kann eben deshalb nicht von Arbeitsverwandlung in Wärme oder umgekehrt begleitet sein und es mufs demnach die angewandte osmotische Arbeit der erhaltenen Ausdehnungsarbeit gleich sein, somit:

$$2T = \frac{2\,Tdp}{p} \cdot \frac{m}{M da}$$

oder

$$\frac{dp}{p} m = M da,$$

was wiederum auf Raoults Satz hinauskommt unter Berücksichtigung, dafs die Lösung da auf 1, also 100 da Proz. enthält. Für einprozentige Lösung wäre demnach, unter Annahme von Proportionalität zwischen Tensionsabnahme und Konzentration, was als Grenzgesetz für unendlich verdünnte Lösungen zutrifft:

$$\frac{\Delta p}{p} m = \frac{dp}{p} \cdot \frac{m}{100\, da} = 0{,}01\, M.$$

In gleicher Weise entsteht dann auch der frühere Ausdruck:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Der Inhalt dieser Gleichung sei zunächst an einem bestimmten Beispiel erläutert, unter Beantwortung der Frage nach der Tensionsabnahme, welche 1 Proz. Zucker bei 100° im Wasser veranlafst. Es ist dann $p = 760$ mm und:

$$n : N = \frac{1}{342} : \frac{100}{18} = \frac{1}{1900},$$

somit:

$$\Delta p = \frac{760}{1900} = 0{,}4 \text{ mm}.$$

Abnorme Werte bei abnormer Dampfdichte. Noch ein wesentlicher Punkt ist hier zu berücksichtigen und zwar, dafs N, die sogenannte Zahl der Moleküle des Lösungsmittels, der Ableitung nach nicht immer dieser Zahl entspricht; N ist vielmehr die fiktive Zahl dieser Moleküle, erhalten, indem man das Molekulargewicht des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur als Einheit nimmt. Hat also dieser Dampf eine abnormale Dichte, so ist auch das daraus sich ergebende abnormale Molekulargewicht für N einzusetzen, wie es z. B. Raoult und Recoura[1]) für die Essigsäure fanden. Dieselben beziehen sich, wie erwähnt, auf die sogenannte relative molekulare Dampfdruckerniedrigung, das ist die für einprozentige Lösung berechnete, multipliziert mit dem Molekulargewicht in der gelösten Substanz, also in der von Raoult gewählten Ausdrucksweise:

$$\frac{(f - f')}{f' P} m,$$

wo P der Prozentgehalt der Lösung, $f - f'$ die Tensionsabnahme. Diese molekulare Dampfdruckerniedrigung, multipliziert mit 100 und dividiert durch das Molekulargewicht M des Lösungsmittels, giebt durchschnittlich einen Wert, der unweit eins liegt, also:

$$100 \frac{(f - f')}{f' P} \cdot \frac{m}{M} = 1.$$

Dies verlangt offenbar auch die früher abgeleitete Formel:

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0{,}01 M,$$

welche auf die obige hinauskommt, falls nur p, die Tension des Lösungsmittels, gleich f', derjenigen der Lösung, gesetzt wird, was bei äufserster Verdünnung zutrifft.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 423. Berl. Ber. 29, Ref. 941.

Bei Essigsäure als Lösungsmittel wurde jedoch statt eins der Wert 1,61 gefunden, falls für das Molekulargewicht *M*, der aus $C_2H_4O_2$ hervorgehende Wert 60 gewählt wird. Dann ist aber auch eine Molekulargröfse gewählt, die bedeutend zu gering ist, da aus der Dampfdichte 97 statt 60 hervorgeht. Bei Wahl des richtigen *M*-Wertes stellt sich dann auch wieder ungefähr die Zahl eins heraus, wie früher, da:

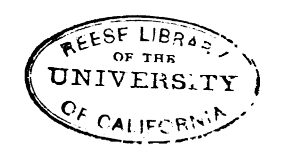
$$1{,}61 \frac{60}{97} = 1.$$

Die Bestimmung der Tensionsabnahme schliefst also, bei Kenntnis des Molekulargewichtes des gelösten Körpers, eine weitere Molekulargewichtsbestimmung (S. 12) des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels in sich.

Erreichbare Genauigkeit bei der Tensionsbestimmung. Es sei schliefslich in Bezug auf die Ausführung der Tensionsbestimmung und die dabei erreichbare Genauigkeit etwas mitgeteilt. Im Vergleich mit der Methode, welche sich direkt der osmotischen Messung zuwendet, steht die Bestimmung der Tensionserniedrigung weit nach. Die einprozentige Zuckerlösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur $^2/_3$ Atmosphären osmotischen Druck veranlafst, weist bei 100° nur eine Tensionserniedrigung auf von 0,4 mm. Dagegen steht aber bis jetzt der osmotischen Druckmessung die praktische Ausführung im Wege und so ist die Messung der Tensionsabnahme in letzter Zeit von mehreren Seiten Gegenstand einer genaueren Bestimmung geworden [1]. Eine sehr wesentliche Verbesserung ist wohl die Vergröfserung der Niveaudifferenz, welche der Tensionsdifferenz entspricht. Der Ersatz von Quecksilber durch Öl (Frowein-Bremers Tensimeter) bedeutet eine grofse Verbesserung [2]. Dann ist aber neuerdings von Smits ein Vorschlag von Kretz (Jamin, Cours de physique III, T. 4, p. 218) angewandt, wonach zwei Flüssigkeiten von wenig verschiedener Dichte benutzt werden. Die eine, schwerere, war Anilin, das feucht bei 20° die Dichte hat:

$$s_a = 1{,}022,$$

[1]) Dieterici, Wied. Ann. 62, 617. Smits, Arch. Néerl. 1897. Boldingh, Maandbl. voor Natuurw. 21, 181. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 424.

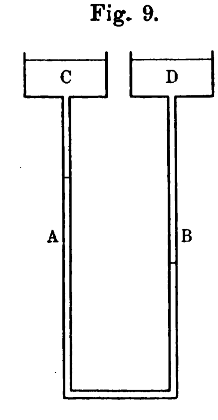

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

die andere war Wasser, mit der Dichte bei 20°:

$$s_n = 0{,}998.$$

Die schwere Flüssigkeit ist in der engeren Röhre AB (Fig. 9) unten befindlich, das Wasser gröſstenteils in den Reservoirs C und D (dasselbe ist dann noch von einer, in der Zeichnung weggelassenen, Ölschicht bedeckt, um eigener Verdunstung vorzubeugen). Eine Druckvermehrung von p mm Quecksilber rechts z. B. entspricht so einer Niveaudifferenz h beim Anilin und $\frac{h}{a}$ in den Reservoirs, falls a das Verhältnis zwischen deren Querschnitt und demjenigen der Röhre AB darstellt; wir haben dann

Fig. 9.



$$13{,}56\,p = h\ (1{,}022 - 0{,}998) + \frac{h}{a}\,1{,}022,$$

wo, falls a sehr groſs:

$$13{,}56\,p = 0{,}024\,h,$$

also

$$h = 565\,p;$$

also würde 1 mm Quecksilber im günstigsten Falle 565 mm Niveaudifferenz entsprechen.

Ein mit diesem Apparate erhaltenes Resultat für Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) sei angeführt:

7,31198 g in 1000 g Wasser gaben bei 0°, wo $p = 4{,}62$ mm ist, einen $\varDelta p$-Wert von 0,00178 mm.

Wird hieraus das Molekulargewicht x des Zuckers bestimmt, so ist:

$$\frac{\varDelta p}{p} = \frac{n}{N} \quad \text{und} \quad \frac{xn}{18\,N} = \frac{7{,}31198}{1000},$$

also

$$\frac{0{,}00178}{4{,}62} = \frac{7{,}31198}{1000} \cdot \frac{18}{x} \qquad x = \frac{7{,}31198 \,.\, 18 \,.\, 4{,}62}{1{,}78} = 342,$$

was mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ vollkommen übereinstimmt.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsabnahme. Wie früher bemerkt, schlieſst jede Möglichkeit der Trennung von Lösungsmittel und

Gelöstem eine Molekulargewichtsbestimmung in sich. Trennt man durch Verdampfung, so hat man, falls nur das Lösungsmittel verdampft, den oben entwickelten Satz; ist dagegen nur die gelöste Substanz flüchtig, also ein Gas, so erlaubt die Prüfung von Henrys Satz ein Urteil über die Molekulargröfse. Die Trennung läfst sich dann aber auch durch Beifügung einer Flüssigkeit bewirken, die sich mit der betreffenden Lösung nicht mischt. Zwei Methoden ergeben sich dann wieder, je nachdem man sich dem in diese Flüssigkeit übergehenden Lösungsmittel oder gelösten Körper zuwendet. Im ersten Falle hat man das Analogon des Gesetzes von der Tensionserniedrigung, im zweiten das des Henryschen Gesetzes zu erwarten.

Wenden wir uns zunächst der Löslichkeitsabnahme zu, welche zuerst von Nernst[1]) zur Molekulargewichtsbestimmung angewendet, dann durch Tolloczko[2]) in sehr einfacher Weise durchgeführt wurde. Die ganze Molekulargewichtsbestimmung läfst sich dann vermittelst eines Kölbchens ausführen (Fig. 10), dessen Inhalt etwa 180 cm³ betrug, während dessen ziemlich enger, langer Hals (1 cm = 0,4385 cm³; Inhalt 13 cm³) eine Teilung in $^1/_2$ mm hatte. Als Flüssigkeitspaar wurde z. B. Äther und Wasser genommen und die Abnahme der Löslichkeit von Äther in Wasser bestimmt, welche durch Hineinbringen irgend einer in ersterem löslichen Substanz veranlafst wird.

Fig. 10.

Verfolgen wir eine Beobachtung in den Einzelheiten, so kam bei 18,3° eine bekannte Menge mit Äther gesättigten Wassers in Anwendung, die nach vorangehenden Löslichkeitsbestimmungen 10,762 g Äther enthält. Diese Menge Äther entspricht, mit Wasser gesättigt, 34,967 Skalenteilen im Halse. Die Ätherschicht nahm 4,86 Skalenteile ein, entsprechend 1,4958 g, nach Zusatz von 0,0952 g Benzol 6,11, entsprechend also nahezu 1,88 g.

In derselben Weise wie früher für die Tension die Formel erhalten wurde:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 1. — [2]) Ibid. 20, 389.

wo p und Δp resp. Tension und Tensionsabnahme, n und N resp. gelöste und lösende Moleküle (deren letztere Zahl berechnet nach dem im gesättigten Dampf obwaltenden Molekulargewicht), läfst sich jetzt die Beziehung erhalten:

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{n}{N},$$

wo s und Δs resp. Löslichkeit und Löslichkeitsabnahme, n und N resp. gelöste und lösende Moleküle (deren letztere Zahl berechnet nach dem in gesättigter Lösung obwaltenden Molekulargewicht, also hier das Molekulargewicht 74, das Äther in gesättigt-wässeriger Lösung aufweist). Also:

$$\Delta s : s = (6{,}11 - 4{,}86) : 34{,}967 = 0{,}0358$$

$$n : N = \frac{0{,}0952}{x} : \frac{1{,}88}{74\ (= C_4H_{10}O)} = 0{,}0358.$$

Der so berechnete Wert von x (Molekulargewicht des Benzols) würde der Erwartung mehr entsprechen, falls berücksichtigt wird, dafs Wasser sich in Äther löst und diese Löslichkeit durch Benzolzusatz sich ebenfalls ändert. Bei der betreffenden Temperatur z. B. werden auf 100 Mol. Äther etwa 11 Mol. Wasser kommen.

Für die Praxis wird aus diesen Rücksichten zunächst mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht die sog. molekulare Verschiebung:

$$\frac{\Delta s}{g} m = C$$

für eine gegebene Temperatur und Wassermenge bestimmt, wo g die Substanzmenge in der immer gleichen Menge Äther. Ein gesuchtes Molekulargewicht ergiebt sich dann aus dem Werte von C.

Beispiel: 0,0655 g Benzol bewirken eine Verschiebung um 0,45 cm; das Molekulargewicht des Benzols (C_6H_6) ist 78, also:

$$C = 78 \frac{0{,}45}{0{,}0655} = 536.$$

Werden jetzt 0,1266 g Naphtalin genommen, so ist die Verschiebung 0,55 cm, also das Molekulargewicht des Naphtalins:

$$536 = x \frac{0{,}55}{0{,}1266},$$

$$x = 123,$$

was mit der Formel $C_{10}H_8 = 128$ für praktische Zwecke genügend übereinstimmt.

Theilungsverhältnis. Wie S. 43 bemerkt, läfst sich eine Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls auf das Teilungsverhältnis gründen und das diesbezügliche Gesetz geht wohl am einfachsten aus der Betrachtung des Gleichgewichtes mit dem Dampf des gelösten Körpers hervor, wobei allerdings die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten vernachlässigt ist. Sind die Molekulargewichte im Dampf und in den beiden Flüssigkeiten resp. m, $(m)_{n_1}$ und $(m)_{n_2}$, die Konzentrationen resp. c, c_1 und c_2, so ist (nach S. 21) einerseits:

$$\frac{c^{n_1}}{c_1} = k_1,$$

andererseits

$$\frac{c^{n_2}}{c_2} = k_2,$$

also

$$\frac{c_1^{n_2}}{c_2^{n_1}} = \frac{k_2^{n_1}}{k_1^{n_2}} = k \quad \text{und} \quad \left(\frac{c_1}{C_1}\right)^{n_2} = \left(\frac{c_2}{C_2}\right)^{n_1},$$

wo c_1, c_2, C_1 und C_2 vier bei zwei Teilungsversuchen gefundenen Konzentrationen entsprechen.

Bei Kenntnis von n_1, das ist von der Molekulargröfse in der einen Flüssigkeit, giebt also die Bestimmung von zwei Teilungsverhältnissen n_2, das ist die Molekulargröfse in der anderen.

Im allgemeinen sind die Molekulargröfsen in verschiedenen Lösungsmitteln gleich resp. einfach, und so entsteht:

$$n_1 = n_2 \quad \text{und} \quad \frac{c_1}{c_2} = k,$$

also das konstante Teilungsverhältnis, wie es von Berthelot und Jungfleisch[1]) in einigen Fällen nachgewiesen wurde. Dafs aber die hydroxylhaltigen Körper in hydroxylfreien Lösungsmitteln meistens mit doppelter Molekulargröfse auftreten (S. 51), entspricht dem nicht konstanten Teilungsverhältnis bei Essigsäure[2]), z. B. in Wasser und Benzol:

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. [4] 26, 396, 408. — [2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 121.

c_1 (Gramme Essigsäure in 31,5 g Benzol)	c_2 (Gramme Essigsäure in 5,075 g Wasser)	$\frac{c_2}{c_1}$	$\frac{c_2^2}{c_1}$
0,043	0,245	5,7	1,4
0,071	0,314	4,4	1.39
0,094	0,375	4	1,49
0,149	0,5	3,4	1,67

Die ziemliche Übereinstimmung der Werte $\frac{c_2^2}{c_1}$ gegenüber der bedeutenden Abnahme in $\frac{c_2}{c_1}$ entspricht der auch aus anderen Bestimmungen hervorgehenden Thatsache, dafs Essigsäure in Wasser wesentlich als $C_2H_4O_2$, in Benzol als $(C_2H_4O_2)_2$ auftritt.

b) Der Kreisprozefs läfst sich nicht bei konstanter Temperatur durchführen.

Während bei den vorangehenden Methoden der grundlegende Kreisprozefs sich bei konstanter Temperatur durchführen liefs, handelt es sich jetzt um diejenigen, bei denen dies nicht mehr der Fall ist.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung. Die Ausscheidung des Lösungsmittels im festen Zustande resp. die Gefrierpunktsbestimmung an Lösungen ermöglicht die bekanntlich älteste Molekulargewichtsbestimmungsmethode, welche von Raoult noch vor Aufstellung der Lösungstheorie eine empirische Grundlage erhielt.

Der Kreisprozefs, welcher auch hier das anzuwendende Gesetz ergiebt, läfst sich nicht bei konstanter Temperatur durchführen und also nur unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes herleiten. Die Lösung wird dabei um Δt unter den Gefrierpunkt (T in absoluter Skala) des Lösungsmittels abgekühlt und bei dieser Temperatur eine gewisse Menge Eis ausgeschieden, was bei konstanter Temperatur $T - \Delta t$ vor sich gehen kann, falls die Menge der Lösung eine so grofse ist, dafs die betreffende Ausscheidung die Konzentration nur unwesentlich ändert. Dann werden Lösung und festes Lösungsmittel getrennt, bis auf T erwärmt, das Lösungsmittel zum Schmelzen gebracht und rever-

sibel auf osmotischem Wege (mit Cylinder, Kolben und halbdurchlässiger Wand) unter einem entsprechenden Arbeitsgewinn in die Lösung zurückgebracht. Ist $\varDelta t$ sehr klein (dt), dann ist durch diesen Kreisprozeſs eine Wärmemenge Q um $\varDelta t$ gestiegen, was einem Arbeitsaufwande entspricht:

$$Q \frac{\varDelta t}{T}.$$

Ist die Lösung a-prozentig und läſst man gerade die Menge des Lösungsmittels ausfrieren, in der sich das Kilogrammmolekül m des gelösten Körpers befindet, also $\frac{100 m}{a}$, so ist:

$$Q = \frac{100 m}{a} W,$$

wo W die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels pro Kilogramm. Der Arbeitsgewinn ist nach früherem:

$$A P V = 2 T,$$

also:

$$2 T = \frac{100 m}{a} W \frac{\varDelta t}{T}$$

oder

$$\frac{\varDelta t}{a} m = \frac{0{,}02 T^2}{W}.$$

Hierin ist aber das erste Glied die sog. molekulare Gefrierpunktserniedrigung t, d. h. die auf einprozentige Lösung bezogene Erniedrigung oder Depression $\frac{\varDelta t}{a}$, multipliziert mit dem Molekulargewicht m.

Für Wasser berechnet sich z. B.:

$$T = 273, \quad W = 80, \quad t = 18{,}6$$

(18,5, falls man statt $2 T$ das genauere $1{,}98 T$ nimmt) und so wird eine einprozentige Methylalkohollösung einen Gefrierpunkt x aufweisen ($CH_3OH = 32$), der $0{,}58^0$ unter Null liegt:

$$x \,.\, 32 = 18{,}6, \quad \text{also} \quad x = 0{,}58.$$

Umgekehrt läſst sich bei bekannter Depression das Molekulargewicht berechnen und da es sich bei Molekulargewichtsbestimmung immer nur um die Wahl zwischen ziemlich auseinandergehenden Werten handelt, sind unter Benutzung z. B. des von Beckmann

und Eykman ausgearbeiteten Verfahrens die Ergebnisse unzweideutig. Handelt es sich jedoch um die strenge Prüfung der oben entwickelten Formel, so zeigt sich die Gefrierpunktsbestimmung als eine durchaus nicht ganz leichte Operation. Zucker war auch hier wieder Versuchsobjekt und die folgende Tabelle zeigt, dafs erst in den letzten Jahren mehrseitig befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde:

1885	Raoult[1]	18,5	(1 Proz.)
1886	„ [2]	25,9	(grofse Verdünnung)
1888	Arrhenius[3] . .	20,4	($1^1/_2$ Proz.)
1893	Loomis[4] . . .	17,1	($^1/_4$ „)
„	Jones[5]	23,7	(0,08 „)
1894	Ponsot[6] . . .	18,77	(unendl. Verdünnung)
1896	Abegg[7]	18,6	(„ „)
1897	Wildermann[8] .	18,7	(0,17 Proz.)
„	Raoult[9] . . .	18,72	(grofse Verdünnung).

Speciell erwähnenswert ist, dafs Raoult die 1886 von ihm behauptete abnormal grofse Depression beim Rohrzucker in verdünnter Lösung im Jahre 1897 widerrief und dabei offen für die Theorie der Lösungen eintrat.

Immerhin ist zu betonen, dafs die obige Formel

$$\frac{\Delta t}{a} m = \frac{0{,}02\, T^2}{W}$$

nur für unendliche Verdünnung strenge Gültigkeit beansprucht und also als strengere Form:

$$\frac{dt}{da} m = \frac{0{,}02\, T^2}{W} \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}0198\, T^2}{W}$$

zu wählen ist, wo *da* die auf 100 Tln. vorhandene Menge gelöster Substanz.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Wie das Lösungsmittel durch

[1]) Compt. rend. **94**, 1517. — [2]) Ann. de chim. et de phys. [6] **8**, 313. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 497. — [4]) Berl. Ber. **26**, 800. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 642. — [6]) Compt. rend. **118**, 977 (1894). — [7]) Ibid. **20**, 230. — [8]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1897, p. 796. — [9]) Ann. chim. phys. [7] **10**, 79.

Gefrieren sich ausscheiden läfst, kann es auch durch Sieden vom gelösten Körper getrennt werden, und der früher erwähnten Tensionsabnahme entspricht dann eine Siedepunktserhöhung. Der Gröfse nach läfst dieselbe sich aus einem dem für Gefrierpunktserniedrigung ähnlich durchgeführten Kreisprozefs bestimmen und ergiebt sich entsprechend zu:

$$t = \frac{0{,}02\, T^2}{W} \quad \text{oder genauer} \quad \frac{0{,}0198\, T^2}{W},$$

wo t die molekulare Siedepunktserhöhung $\left(\text{also } \frac{dt}{da} m, \text{ S. } 48\right)$, T die absolute Siedetemperatur, W die latente Verdampfungswärme. Auch die hierauf sich gründende Methode der Molekulargewichtsbestimmung ist von Beckmann ausgearbeitet. Ihr ist im allgemeinen die Gefrierpunktsbestimmung überlegen, da bei der Gröfse der latenten Dampfwärme die molekulare Siedepunktserhöhung verhältnismäfsig klein ausfällt.

Dies erhellt aus der nachfolgenden Tabelle, in der Gefrierpunkt (Fp), latente Schmelzwärme (W_f), Siedepunkt (Sp) und latente Dampfwärme (W_s) beim Siedepunkte angegeben sind nebst den daraus nach der Formel

$$M = \frac{0{,}0198\, T^2}{W}$$

berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen (M_f) und Siedepunktserhöhungen (M_s):

Substanz	Fp	W_f	M_f	Sp	W_s	M_s
Wasser	0°	80	18,5	100°	536	5,14
Essigsäure . .	17°	44	37,8	118°	85	35,6
Benzol	3°	30	50,3	80°	93	33,4

Es sei hinzugefügt, dafs ganz neuerdings von Landsberger[1]) und Walker[2]) die Siedemethode eine vereinfachte Form erhielt, indem z. B. Ätherdampf, aus einer Kochflasche entwickelt, durch die ätherische Lösung der zu untersuchenden Substanz geführt wurde, bis das hineintauchende Thermometer den dem Siedepunkte entsprechenden höchsten Stand erreicht hatte.

[1]) Berl. Ber. 31, 458. — [2]) Journ. chem. Soc. 73, 502.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur[1]). Falls zur Trennung von gelösten Körpern und Lösungsmitteln keine dritte Substanz in Anwendung kommt, und darauf wollen wir bei Aufzählung der betreffenden Methoden verzichten, ist es in erster Linie die Verschiedenheit des Aggregatzustandes, welche die Trennung ermöglicht. So beruht auf der Möglichkeit der Ausscheidung vom Lösungsmittel als Dampf die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Tension und des Siedepunktes; auf derjenigen der Ausscheidung vom gelösten Körper als Gas die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des Absorptionsverhaltens. Ausscheidung im festen Zustande vom Lösungsmittel führt dann zur Methode der Gefrierpunktsbestimmung und so wird das Gesamtbild durch Berücksichtigung der Möglichkeit von Ausscheidung des gelösten Körpers im festen Zustande ergänzt. Die hiermit zusammenhängende Methode sei jetzt mitgeteilt.

Diese Methode hängt mit dem Verfahren zusammen, das S. 12 auch auf Gase oder Dämpfe angewendet wurde unter Benutzung der bekannten Formel:

$$A V d P = q \frac{d T}{T}.$$

Hierin ist V die Volumzunahme bei Verdampfung einer bestimmten Menge, auf die sich auch q, die dabei absorbierte Wärmemenge, bezieht.

Wir können, unter Anwendung auf Lösungen, diese Gleichung nach Heft I, S. 28 umgestalten in:

$$\frac{d l C}{d T} = \frac{Q}{2 T^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d C}{C d T} = \frac{Q}{2 T^2},$$

wo Q die bei Lösung pro Kilogrammmolekül aufgenommene Wärmemenge, C die Konzentration.

Diese Formel ermöglicht eine Molekulargewichtsbestimmung für die gelöste Substanz, indem Q aus den Löslichkeitsdaten berechnet und dann durch die experimentell gefundene Lösungs-

[1]) Verschaffelt, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 449. van Laar, ibid. 15, 473; 17, 545; 27, 337. Goldschmidt, ibid. 17, 145; 25, 91. Noyes, ibid. 26, 699.

wärme pro Kilogramm dividiert wird; z. B. für Bernsteinsäure ($C_4H_6O_4$) ist die auf 100 Tle. Wasser gelöste Menge bei 0° und 8,5° resp. 2,88 und 4,22; also ergiebt sich aus:

$$\frac{\Delta C}{C\Delta T} = \frac{Q}{2\,T^2}$$

$$Q = \frac{2\,T^2\Delta C}{C\Delta T} = \frac{2\,.\,277{,}25^2\,.\,1{,}34}{3{,}55\,.\,8{,}5} = 6830.$$

Die Lösungswärme pro Kilogramm ist 55, also das Molekulargewicht $\frac{6830}{55} = 124$ ($C_4H_6O_4 = 118$).

C. Resultate.

1. Einfache Molekulargröfse bei gelösten Körpern.

Wird zusammengefafst, was die vielen Molekulargewichtsbestimmungen an gelösten Körpern ergeben haben, so tritt als Hauptergebnis in den Vordergrund, dafs die Molekulargröfse im allgemeinen der einfachsten Formel, welche der quantitativen Zusammensetzung und den chemischen Bildungs- und Umwandlungsverhältnissen genügt, entspricht. Es hat dies Verhalten eben nicht wenig zur günstigen Aufnahme der Lösungstheorie und zur Ausarbeitung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden beigetragen, die sich aus derselben ergeben.

Gröfsere Molekularkomplexe. Übereinstimmung mit dem Befund aus der Gasdichte. Abweichungen von der einfachst möglichen Molekularformel wurden zunächst in denjenigen Fällen aufgefunden, in denen auch die Gasdichte auf dasselbe hinweist. Zunächst sind in dieser Hinsicht die früher erörterten Molekulargröfsen der Elemente zu erwähnen. Die meisten zeigen sich zweiatomig; so auch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in wässeriger Lösung, entsprechend dem dafür geltenden Henryschen Absorptionsgesetze (S. 22); für Jod wurde dasselbe auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen nachgewiesen [1]. Andererseits wurde die für Metalle (S. 16) aus der

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 76; 17, 107; 22, 614; Helff, ibid. 12, 219. Aronstein und Meihuizen, Verh. Kon. Akad. Amsterdam, 1898.

Dampfdichte hervorgehende Einatomigkeit auch für deren Lösung in Quecksilber[1]) wiedergefunden, während sich der Phosphor und Schwefel resp. vier- und achtatomig zeigten, wie in Dampfform.

Bedeutend weiter liefsen sich die Versuche zur Bestimmung der Molekulargröfse bei Elementen durchführen, da hier die Nichtflüchtigkeit kein Hindernis bildet, und so wurden fast sämtliche Metalle in Zinnlösung nach dieser Richtung untersucht und zeigten sich meistens einatomig.

Bei Verbindungen liefs sich die für Essigsäure und Ameisensäure schon aus der Dampfdichte hervorgehende Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen in vielen (nicht hydroxylhaltigen) Lösungsmitteln ebenfalls feststellen[2]).

Gröfsere Molekularkomplexe bei hydroxylhaltigen Verbindungen. Was aus der Untersuchung von Gasen und Dämpfen nicht hervorging, ist die Neigung fast sämtlicher hydroxylhaltiger Verbindungen, in etwas konzentrierteren Lösungen zu Doppelmolekülen zusammenzutreten, was schon oben für Essig- und Ameisensäure erwähnt wurde. Dies findet bei den organischen Säuren im allgemeinen statt, wie auch bei den Alkoholen und beim Wasser. Nur hängt dies Vorhandensein von Doppelmolekülen mit der Wahl des Lösungsmittels zusammen, und zwar derart, dafs es nur in hydroxylfreien Lösungsmitteln zu Tage tritt, also in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln dagegen, Phenol, Essigsäure, Wasser, tritt diese Verdoppelung nicht zu Tage, entweder durch eine von diesen Lösungsmitteln ausgehende dissociierende Wirkung oder durch eine Bildung von gemischten Molekularkomplexen, in denen die gelöste Substanz nur mit einem Molekül auftritt. Für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, bei der eben das kleinste, den chemischen Reaktionen entsprechende Molekulargewicht gesucht wird, ergiebt sich hieraus, dafs in erster Linie hydroxylhaltige Lösungsmittel, also z. B. Essigsäure, anzuwenden sind, speciell falls es sich auch um hydroxylhaltige Körper handelt.

---

[1]) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 359. Tammann, ibid. 3, 441. — [2]) Beckmann, ibid. 2, 742.

2. Entwickelung der stereochemischen Auffassungen.

Eine besonders wichtige Rolle fällt der Molekulargewichtsbestimmung zu, falls es sich bei zwei verschiedenen Verbindungen gleicher Zusammensetzung um Eingehen auf die Isomerieursache handelt. Dann findet sofort die Frage Beantwortung, ob an verschiedene Molekulargröſse, also Polymerie, oder an Differenzen in zwei gleich groſsen und gleich zusammengesetzten Molekülen, also Isomerie im engeren Sinne, als Ursache zu denken ist. Mit Rücksicht hierauf ist zu betonen, daſs die Molekulargewichtsbestimmung für die Entwickelung der Stereochemie, in der es sich eben um eine specielle Art von Isomerie handelt, welche der räumlichen Anordnung im Molekül zugeschrieben wird, ein unentbehrliches Hülfsmittel gewesen ist, indem sie von vornherein festzustellen hatte, daſs es sich um Differenzen von gleich zusammengesetzten Molekülen handle. So war es ein glückliches Zusammentreffen, daſs gerade, als die Stereochemie zur Entwickelung kam, auch die neueren Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Körper sich auf dem Boden der Theorie der Lösungen ausbildeten. Die interessante Thatsache der Isomerie bei den Truxillsäuren, bei den Bezoinoximen und so vielen anderen, für die Stereochemie wichtigen Verbindungen wäre wohl kaum ohne die neuen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden so schnell und sicher zu Tage getreten.

3. Abnormale Ergebnisse bei isomorphen Verbindungen.

Eine sehr auffallende Abweichung zeigt sich, falls eine Substanz in einem und demselben isomorphen Lösungsmittel, wie Thiophen in Benzol, gelöst wird. Die Gefrierpunktserniedrigung ist dann eine auffallend geringe, beträgt im erwähnten Falle nur zwei Drittel vom Normalwert. In derartigen Fällen tritt, wie thatsächlich nachgewiesen[1], die gelöste Substanz in iso-

---

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. Beckmann, ibid. 17, 107; 22, 609.

morpher Mischung mit dem Lösungsmittel bei dessen Erstarren aus; eine Abweichung von den bei Ableitung der Formel

$$\frac{0{,}02\,T^2}{W}$$

gemachten Annahmen liegt also vor und aus späterem wird erhellen, dafs auch unter diesen Umständen eine Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung zu erwarten ist.

Die betreffende Erscheinung ist von Ciamician und Garelli dazu benutzt, um eine vorhandene Isomorphie festzustellen und dieselbe eventuell zur Konstitutionsermittelung in zweifelhaften Fällen zu verwenden, da bekanntlich mit Isomorphie eine analoge Konstitution Hand in Hand geht[1]).

4. Abnormale Ergebnisse bei Elektrolyten.

Zuletzt sei der grofsen Abweichung Erwähnung gethan, welche bei Elektrolyten, also speciell Lösungen der Salze, starken Säuren und Basen in Wasser, beobachtet wird und die Gefrierpunktserniedrigung öfters bis zum zwei- oder mehrfachen des Normalwertes vergröfsert[2]). Es ist gerade diese Erscheinung, welche der Entdeckung der einfachen, für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze lange im Wege stand, und sie erst zu Tage treten liefs, als Raoult seine Gefrierpunktsbestimmung an Lösungen von Nichtelektrolyten anstellte, also an nichtwässerigen Lösungen oder Lösungen in Wasser von organischen Substanzen nichtsalzartiger Natur. Bekanntlich hat auch diese Erscheinung zur Theorie der elektrolytischen Dissociation geführt, die jetzt eine specielle Behandlung verlangt.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Arrhenius hat die oben erwähnte abnormal hohe Gefrierpunktserniedrigung und den daraus notwendig hervorgehenden, abnormal hohen osmotischen Druck bei Elektrolyten auf eine

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 1; 18, 51; 21, 1. — [2]) Die gröfste Abweichung wurde ganz neulich von Crum Brown bei den Salzen der sechswertigen Mellithsäure beobachtet.

Spaltung in Ionen, das sind elektrisch geladene Molekülteile, zurückgeführt. Das umfassende, zur Prüfung dieser Annahme gesammelte Material sei hier nur zum Teil erwähnt. Im dritten Hefte dieser Vorlesungen, in dem die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften zu erörtern sind, wird sich mehrfache Gelegenheit bieten, auf qualitative und quantitative Schlufsfolgerungen der Auffassung von Arrhenius zurückzugreifen, sowie dies schon in Heft 1 (S. 112) bei Erörterung der Gleichgewichtsverhältnisse in Elektrolyten geschah. Hier handelt es sich speciell um die Frage, um die sich die entscheidende Prüfung dreht, ob nämlich die aus Anwendung der Lösungstheorie hervorgehende Gröfse des Spaltungsbetrages mit derjenigen stimmt, welche auf unabhängigem Wege, auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie gewonnen wird.

Die Form, in der die Abweichungen der Elektrolyte vom auf Lösungen angewandten Avogadroschen Satze zu geben ist, knüpft sich wohl geeignet an die von de Vries (S. 30) eingeführten sog. isotonischen Koeffizienten an, welche angeben, um wieviel bei isotonischen Lösungen ein Molekül irgend eines Salzes in Bezug auf plasmolytischer, also osmotischer Wirkung, mehr vermag als ein Molekül Zucker, letzteres dabei aus besonderen Gründen als 2 angesetzt. Wir haben diese Ausdrucksweise dahin abgeändert, dafs Zucker, resp. die Avogadros Satz gehorchenden Substanzen als Einheit gewählt wurden und die so entstandenen halbierten isotonischen Koeffizienten mit dem Buchstaben i bezeichnet. Ist also für Salpeter bei gegebener Konzentration $i = 1{,}75$, so entspricht dies der Thatsache, dafs bei Ersatz jedes Salpetermoleküls durch 1,75 Mol. Zucker eine mit der eben erwähnten isotonische Lösung erhalten wird. Der osmotische Druck der Salpeterlösung erreicht also das 1,75-fache des Normalwertes und so wird diese Gröfse i auch erhalten als Quotient der mit dem osmotischen Druck proportionalen molekularen Gefrierpunktserniedrigung t und deren für Zucker und sonstige Nichtelektrolyte normalen Werte 18,5:

$$i = \frac{t}{18{,}5}.$$

Beim notwendigen Zusammenhange, welcher zwischen den Ergebnissen der früheren Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung besteht, mufs, unabhängig davon, ob man sich dem osmotischen Druck direkt oder dem Absorptionsgesetze, oder dem Gefrierpunkte u. s. w. zuwendet, bei gegebener Temperatur und Konzentration immer der gleiche Wert für i herauskommen und die Bestätigung, welche Arrhenius' Auffassung fordert, liegt erst in Übereinstimmung dieses i-Wertes mit demjenigen, welcher auf unabhängigem, dieser Auffassung zu Grunde liegendem Wege sich herausstellt.

In erste Linie tritt dann die Beziehung von i zur Leitfähigkeit.

Die Elektrolyten haben bekanntlich eine Leitfähigkeit, die, falls sie auf dieselbe, z. B. normale Konzentration umgerechnet wird, mit zunehmender Verdünnung ansteigt. Wird diese so umgerechnete Leitfähigkeit, bezogen auf Quecksilber bei 0° und zur Vereinfachung der Zahlen mit 10^7 multipliziert, als molekulare Leitfähigkeit mit dem Buchstaben μ bezeichnet, so erhält man z. B. für NO_3K nach Kohlrausch bei 18°:

Normalität =	3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{33,3}$	$\frac{1}{100}$
μ =	57,2	75,2	83,9	103,7	106,7	112,2	114

Normalität =	$\frac{1}{166,7}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1667}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{10000}$	$\frac{1}{16667}$	$\frac{1}{50000}$
μ =	117,3	118	119	119,9	120,7	122	119,8	121,5

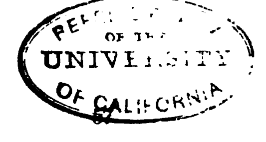
also eine Zahl, die bei zunehmender Verdünnung asymptotisch ansteigt. Die Erklärung dieser Erscheinung wird auf Grund von Arrhenius' Theorie dahin gegeben, dafs bei Verdünnung eine zunehmende Ionenspaltung im Sinne der Gleichung:

$$NO_3K = (\overset{-}{NO_3}) + (\overset{+}{K}),$$

wo $(\overset{-}{NO_3})$ und $(\overset{+}{K})$ die resp. negativ und positiv geladenen Ionen darstellen, eintritt. Diese Spaltung ist praktisch ganz vollzogen beim Maximalwerte:

$$\mu_\infty = 122.$$

Theoretisch wird er erst bei unendlicher Verdünnung erreicht und deshalb durch μ_∞ dargestellt. Rührt die Leitfähigkeit, wie



ebenfalls angenommen wird, nur von den vorhandenen Ionen her, so stellt der Quotient

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

den jedesmal in Ionen gespaltenen Teil dar, und die vorhandenen Moleküle, falls auch die Ionen einfach als Moleküle berechnet werden, übersteigen den Normalwert im Verhältnis:

$$1 : (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 : 1 + \alpha,$$

demnach entsteht für i:

$$i = 1 + \alpha = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

Vergleichen wir direkt mit einem Specialfall aus de Vries' Untersuchung, bei der Harnstoff als Normalkörper gewählt wurde, so tritt bei den nachstehend angeführten, in Normalität (N) ausgedrückten Konzentrationen resp. Plasmolyse (p) und keine Plasmolyse (n) ein, während Zwischenzustände mit np zu bezeichnen sind:

Harnstoff						Salpeter					
$N =$	0,285	0,3	0,315	0,33	0,345	$N =$	0,16	0,17	0,18	0,19	0,2
	n	n	np	p	p		n	n	np	p	p

also ist 0,315-normale Harnstofflösung isotonisch mit 0,18 normaler Salpeterlösung. Demnach für eine 0,18-normale Salpeterlösung:

$$i = \frac{0{,}315}{0{,}18} = 1{,}75.$$

Aus der Leitfähigkeit erhält man für dieselbe Lösung durch Interpolation:

$$\mu = 99{,}7, \quad \text{also} \quad i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + \frac{99{,}7}{122} = 1{,}81.$$

Es stellt sich also eine sehr befriedigende Übereinstimmung heraus. Leider hat sich dieselbe bei Anwendung der schärferen, auf Gefrierpunktsbestimmung beruhenden Ermittelung des i-Wertes nicht in allseitig befriedigender Weise bewährt.

Bei der vorliegenden Zusammenstellung der Leitfähigkeitsdaten[1]) wäre jetzt eine entsprechende Zusammenstellung der

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyse, insbesondere der Lösungen, Kohlrausch und Holborn. Leipzig 1898.

Gefrierpunktsbeobachtungen eine dankenswerte Aufgabe zur Prüfung von Arrhenius' Satz.

Unter diesen Umständen erscheint es geboten, Ostwalds „Verdünnungsgesetz“ als zweites Merkmal anzusetzen und demnach die Elektrolyten in zwei Gruppen zu trennen, je nachdem sie diesem Gesetze Genüge leisten oder nicht.

Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz gehorchen. Handelt es sich bei einem gelösten Elektrolyten um eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$NO_3K = (\overline{NO_3}) + (\overset{+}{K}),$$

also um ein Gleichgewicht, entsprechend dem Symbol:

$$NO_3K \rightleftarrows (\overline{NO_3}) + (\overset{+}{K})$$

und lassen sich die Ionen als Moleküle behandeln, so erscheint als unumgängliche Konsequenz die früher entwickelte Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma n l\,.\,C = \text{Konst.},$$

wo die Konzentrationen der beiden Systeme mit entgegengesetztem Zeichen zu nehmen sind, also:

$$l\,C_{(\overline{NO_3})} + l\,C_{(\overset{+}{K})} - l\,C_{NO_3K} = \text{Konst.}$$

oder:

$$\frac{C_{(\overline{NO_3})}\,C_{(\overset{+}{K})}}{C_{NO_3K}} = K,$$

wo, falls V das in Litern ausgedrückte Volumen eines Grammmoleküls (der reciproke Wert der Normalität also):

$$C_{NO_3K} = \frac{1-\alpha}{V}, \quad C_{(\overline{NO_3})} = C_{(\overset{+}{K})} = \frac{\alpha}{V}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

somit

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V} = K \quad \text{oder} \quad \frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)\,V} = \text{Konst.}$$

Diese Beziehung trifft nun aber bei Salzen, z. B. Salpeter, wie sich nachher zeigen wird, nicht zu, sondern nur bei einer ganz bestimmten Gruppe von allerdings zahllosen Elektrolyten, und zwar bei den Säuren und Basen in wässeriger Lösung, die also unter Abspaltung nach:

$$Z.H = (\overline{Z}) + (\overset{+}{H}) \quad \text{und} \quad MOH = (\overset{+}{M}) + (\overline{OH})$$

zerfallen und dann nur bei den schwachen Säuren und Basen. Das Gesetz scheint demnach auf diejenigen Fälle beschränkt zu sein, bei denen die Spaltung die Bildung der Ionen vom Lösungsmittel, Wasser, zur Folge hat und dann nur bei kleiner Ionenkonzentration.

Führen wir als Beispiel die Daten[1]) für Chloressigsäure bei 14° an, indem wir $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ aus der obigen Gleichung berechnen:

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu) V} = K.$$

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ gef.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ ber. aus $log. K = 7{,}2 - 10$
20	51,6	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,547	0,543
2 060	251	0,806	0,801
4 080	274	0,881	0,88
10 100	295	0,948	0,944
20 700	300	0,963	0,971
∞	311	1	1

Offenbar tritt hier also in der Gröfse des aus elektrischen Daten berechneten Spaltungsbetrages eine Änderung ein, welche dem vermuteten Dissociationsvorgange vollkommen entspricht. Dazu kommt die für z. B. Dichloressigsäure, welche ebenfalls Ostwalds Gesetz gehorcht, erhaltene Übereinstimmung zwischen den i-Werten, welche aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (t_M) und aus der Leitfähigkeit hervorgehen[2]):

Normalität	$i = \frac{t_M}{18{,}7}$	$i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$
0,002599	1,966	1,956
0,005177	1,911	1,913
0,01033	1,852	1,843
0,01447	1,763	1,806
0,02048	1,717	1,731
0,02778	1,69	1,703

Dieselbe erscheint befriedigend und schliefst, bei der immerhin schwierigen Gefrierpunktsbestimmung, ein vollkommenes Zu-

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 781. — [2]) Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 242.

sammenfallen der auf beiden Wegen erhaltenen Spaltungsbeträge nicht aus, wobei immer noch zu berücksichtigen ist, dafs die Gefrierpunktsdaten sich auf 0°, die Leitfähigkeitsangaben sich dagegen auf 18° beziehen.

Die Elektrolyten, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Bei den Salzen, den starken Säuren und Basen liegt die Sache ganz anders. Nehmen wir z. B. die obigen Leitfähigkeitsdaten für Salpeter und berechnen wir

$$\log \frac{\mu^2}{(\mu_\infty - \mu) V},$$

worin V der reciproke Wert der Normalität und $\mu_\infty = 122$ ist, so erhalten wir:

Normalität $(N) =$	3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{33,3}$	$\frac{1}{100}$
$\mu =$	57,2	75,2	83,9	103,7	106,7	112,2	114
$\log \frac{\mu^2 N}{122 - \mu} =$	2,1939	2,081	1,9657	1,7689	1,5707	1,5864	1,2107

Normalität $(N) =$	$\frac{1}{116,7}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1667}$	$\frac{1}{5000}$
$\mu =$	117,3	118	119	119,9	120,7
$\log \frac{\mu^2 N}{122 - \mu} =$	1,2446	0,8427	0,6739	0,6037	0,3503

Die von Rudolphi-van't Hoff[1]) vorgeschlagene Beziehung:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V} = K, \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

hebt dies principielle Bedenken nicht auf, da sie zwar besser mit den Thatsachen übereinstimmt (Heft 1, S. 118), aber der inneren Begründung entbehrt, also einstweilen als empirische Beziehung dasteht.

Auch die aus dem Gefrierpunkt nach Jones, Loomis, Abegg, Raoult und die aus Leitfähigkeit nach Kohlrausch gefundenen Werte des dissociierten Anteils[2]) (in Procenten) sind, z. B. für Chlornatrium, noch ziemlich abweichend:

Kaliumchlorid

N	Jones	Loomis	Abegg	Raoult	Kohlrausch
0,01	95	95	96	—	94,5
0,03	92	90	90	91	91,1
0,05	90	89	88	88	89,1
0,1	87	86	—	85	86,2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385; 18, 301. Kohlrausch, ibid. 18, 661. — [2]) Noyes, ibid. 26, 709.

Natriumchlorid

N	Jones	Loomis	Abegg	Raoult	Kohlrausch
0,01	95	99	105	—	93,7
0,03	92	93	92	97	89,6
0,05	90	91	92	93	87,3
0,1	88	88	88	89	84,2

Vorderhand sind also die gelösten Salze, sowie die starken Säuren und Basen als Elektrolyte mit Vorsicht zu behandeln, da zwar Spaltung vorliegen mufs und die Annahme von Ionenspaltung unumgänglich erscheint, jedoch der genaue Betrag dieser Spaltung und der Mechanismus, der ihr zu Grunde liegt, unvollständig aufgeklärt sind. Man hat sich also in diesen Fällen an die thermodynamischen Beziehungen, welche sich auf Tension, osmotischen Druck u. s. w. gründen, zu halten und die auf Leitfähigkeitsdaten gegründeten Rechnungen als annähernde Schätzungen zu betrachten, deren schärfere Deutung noch aussteht, wiewohl das im allgemeinen nahe Zutreffen ein höchst wertvolles Ergebnis bedeutet, wie sich dies im dritten Hefte näher herausstellen wird.

Anders wird es bei sehr grofsen Verdünnungen, wo speciell für starke, einbasische Säuren, einsäurige Basen und deren Salze die auf osmotischem und elektrischem Wege gefundene Spaltung eine praktisch vollständige ist und auch die Unbekanntheit des Dissociationsgesetzes nicht mehr im Wege steht; die Rechnungen bekommen dann wieder, unter Annahme einer vollständigen Spaltung, strenge Gültigkeit.

Zur Orientierung in dieser Beziehung seien einige aus Leitfähigkeitsmessung bei 18° hervorgehende Spaltungsbeträge für Zehntel-Normallösung angegeben:

Starke einbasische Säuren und einsäurige Basen:

HCl 94 Proz. KOH 93 Proz. $NaOH$ 90 Proz.

Salze der obigen Säuren und Basen:

KCl 86 Proz. KNO_3 85 Proz. $NaCl$ 84 Proz. $NaNO_3$ 84 Proz.

Salze von starken, zweibasischen Säuren oder zweisäurigen Basen:

Na_2SO_4 69 Proz. $BaCl_2$ 75 Proz.

Salze von zweibasischen Säuren und zweisäurigen Basen:

$MgSO_4$ 45 Proz. $CuSO_4$ 39 Proz.

Schon beim Kupfersalz handelte es sich um eine schwache Base; wird dazu auch eine schwache Säure genommen, wie im Kupferacetat, so geht die Ionenspaltung wiederum zurück; dabei tritt dann aber eine ganz andere Spaltung, die hydrolytische, auf, welche das Freiwerden der Essigsäure und Bildung von Basis oder basischen Salzen zur Folge hat, was bei den oben erwähnten Salzen noch nicht in Betracht kommt.

§. 3. Feste Lösungen[1]).

Es scheint Aussicht vorhanden, die Theorie der Lösungen, welche die Möglichkeit von Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Körpern bietet, auch auf feste, homogene Mischungen zu übertragen. Diese Möglichkeit ist durch den Ausdruck „feste Lösungen“ für diese festen, homogenen Mischungen versinnbildlicht.

Nach dem Thatsachenmaterial, das bis jetzt zur Prüfung der betreffenden Auffassung vorliegt, zu urteilen, erscheint es geboten, auf dem vorliegenden Gebiete zu unterscheiden zwischen amorphen „festen Lösungen“, wie z. B. die Gläser, welche wohl homogenen Mischungen von verschiedenen Silikaten entsprechen, und „isomorphen Mischungen“. Letztere stehen gerade durch das krystallinische Gefüge den Lösungen ferner, während zwischen den Gläsern, z. B. im flüssigen und festen Zustande, eine kontinuierliche Reihe von halbfesten Zuständen liegt, welche das Auftreten einer Grenze für die Lösungsgesetze fast ausschliefst. Nur werden die durch Diffusion bedingten Gleichgewichte beim allmählichen Dickflüssigerwerden mehr und mehr Zeit in Anspruch nehmen und ist es bei der Untersuchung von festen Lösungen also gerade die schwierige Aufgabe, den notwendigen Gleichgewichtszustand in Händen zu haben.

In qualitativer Hinsicht haben diese festen Lösungen, sowohl krystallisiert wie amorph, viel mit den flüssigen Lösungen gemein, aber bei der quantitativen Seite des Problems hat man sich zunächst auf die amorphen, mitunter auch krystallinischen, festen

---

1) Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie, Paläontologie 1898.

Lösungen zu beschränken, während die isomorphen Mischungen im engeren Sinne im dritten Kapitel über Molekulargruppierung zu erörtern sind.

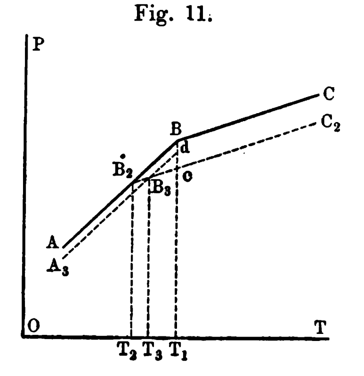
Einige Hauptzüge qualitativer Natur seien hier in erster Linie berührt[1]).

A. Qualitative Betrachtungen.

In qualitativer Hinsicht kommen zunächst die Erfahrungen bezüglich der Tensionsabnahme fester Körper in Betracht, falls andere mit ihnen zur homogenen oder isomorphen Mischung werden. v. Hauer und Lehmann beobachteten in dieser Beziehung, dafs die Neigung zum Verwittern einiger krystallwasserhaltiger Salze, welche wohl einer ziemlich hohen Maximaltension entspricht, durch isomorphe Mischung beeinträchtigt wird; dies wurde an unterschwefelsaurem Blei in dessen Mischung mit dem entsprechenden Kalk- und Strontiumsalz, an Eisenalaun in dessen Mischung mit Thonerdealaun, an Kupferformiat in dessen Mischung mit dem entsprechenden Baryt- und Strontiumsalz dargethan. Wesentlich ist, dafs die beiden Bestandteile gröfsere Neigung zum Verwittern zeigen, als die Mischungen.

Dieser Abnahme der Maximaltension entspricht andererseits die schon früher (S. 53) erwähnte Beobachtung, dafs bei der Mitausscheidung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel, etwa als isomorphe Mischung, die Depression eine abnormal geringe ist. Seien z. B. in Fig. 11 AB und BC die resp. Tensionen des festen und des geschmolzenen Lösungsmittels, also B der Schnittpunkt, in dem beide Tensionen gleich werden und der dem Schmelzpunkt T_1 entspricht. Falls nun die Lösung durch Aufnahme irgend eines gelösten, nicht flüchtigen Körpers eine geringere Tension B_2C_2 aufweist, ist die dadurch verursachte

Fig. 11.



[1]) van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 322.

Depression $T_2 T_1$; nimmt aber auch das feste Lösungsmittel den gelösten Körper in sich auf und bekommt dasselbe dadurch ebenfalls eine geringere Tension, $A_3 B_3$, so ist die Depression eine geringere, entsprechend $T_3 T_1$, immer unter Annahme, dafs der Gefrierpunkt diejenige Temperatur ist, bei der fest und flüssig dieselbe Tension aufweisen, was bei Nichtflüchtigkeit des gelösten Körpers wohl der Fall ist.

Zu bemerken ist, dafs eben auch aus diesem Grunde bei isomorphen Mischungen die theoretische Behandlung weniger einfach liegt. Das nahe Verwandtsein der beiden Körper in diesem Falle, wie bei Benzol und Thiophen[1]), Naphtol und Naphtalin[2]), Chloro-, Bromo- und Jodoform[3]) u. s. w., schliefst da ohne weiteres die Annahme aus, dafs nur der eine Körper, und zwar der im Überschufs vorhandene, das sogenannte Lösungsmittel also, flüchtig sei. Gleichgewichtsbedingung beim Schmelzpunkte ist dann aber auch nicht mehr die einfache Gleichheit der Partialtension vom Lösungsmittel im festen und flüssigen Zustande; nur falls überdies auch Tensionsgleichheit in Bezug auf die gelöste Substanz besteht, genügen die Verhältnisse einem möglichen Gleichgewichtszustande. Es fragt sich, ob die hiermit festgelegte Zusammensetzung der sich ausscheidenden isomorphen Mischung bei gegebener Zusammensetzung der Lösung auch den Thatsachen entspricht, ob mit anderen Worten die Ursache, welche das Zusammenkrystallisieren veranlafst, nicht auch einen Faktor in sich schliefst, welcher die Zusammensetzung der Mischung beeinflufst. Wahrscheinlich ist dies einerseits mit Rücksicht auf die Thatsache (Heft 1, S. 49), dafs nicht in allen Fällen die isomorphen Mischungen sämtlich mögliche Zusammensetzungen haben können; andererseits entspricht dies vielleicht gerade einer gleichzeitig eintretenden Schichtbildung in der flüssigen Mischung. Sämtliches harrt also noch der weiteren Untersuchung.

Die weitere Berücksichtigung der qualitativen Verhältnisse veranlafst noch die Bemerkung, dafs die oben erwähnte Abnahme

---

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. — [2]) Küster, ibid. 13, 452; 17, 355. — [3]) Brunni, Atti R. Accad. dei Lincei Roma 7, 166.

der Maximaltension, welche der feste Körper erleidet, falls eine nicht flüchtige Substanz von ihm aufgenommen wird, eine Löslichkeitsabnahme veranlassen wird, und so scheidet sich z. B. eine isomorphe Mischung aus, falls gesättigte Lösungen von Eisen- und Thonerdeammoniakalaun zusammengegossen werden.

B. Quantitative Ergebnisse.

Was die quantitative Seite des Problems anbelangt, so sind die diesbezüglichen Versuchsergebnisse noch nicht sehr umfassend und entscheidend. Das gemeinsame, wichtige Resultat, zu dem bis jetzt sämtliche Forscher auf diesem Gebiete gelangten, ist, dafs der feste Zustand sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern dafs auch bei fest gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemischer Thatsachen einfachst denkbaren Molekulargröfse entsprechen und höchstens den doppelten Wert haben, wie auch schon bei flüssigen Lösungen gefunden wurde. Für isomorphe Mischungen wäre dieses Ergebnis besonders wichtig, weil dann eine Übertragung vom Befund in Bezug auf die kleine isomorph beigemischte Menge auf den ganzen Krystall zulässig wäre, da doch wohl in derartigen Fällen Gleichheit sämtlicher Krystallmoleküle anzunehmen ist.

Bei der mehr detaillierten Anführung einiger Versuche sind wohl am besten die krystallinischen Mischungen und die amorphen Lösungen getrennt zu berücksichtigen. Im ersten Falle ist dann noch auf das verwickelnde Moment der elektrolytischen Dissociation Rücksicht zu nehmen, während im letzten Falle an die Möglichkeit zu denken ist, dafs eine gemischte Ausscheidung, die als feste Lösung angesprochen wird, das Produkt einer abwechselnden Überschichtung, also etwas von fester Lösung ganz Verschiedenes sein kann.

1. Isomorphe Mischungen von Elektrolyten.

Wie häufig anderwärts, so waren auch auf dem Gebiete der festen Lösungen die theoretisch verwickeltsten Fälle dem Experi-

mente am leichtesten zugänglich und der erste Versuch, eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung für den festen Zustand durchzuführen, lag gerade auf dem Gebiete der isomorphen Mischungen von Elektrolyten.

Nernst[1]) benutzte die Resultate von Roozeboom[2]) über die Zusammensetzung der Mischkrystalle von Thalliumchlorat und Kaliumchlorat, welche aus einer an Thalliumchlorat gesättigten Lösung bei Zusatz von bekannten Kaliumchloratmengen erhalten werden. Es zeigte sich annähernde Proportionalität zwischen der Konzentration des ungespaltenen Kaliumchlorats in Lösung (c in Normalität) und derjenigen des gesamten Kaliumchlorats im Mischkrystall (x in Molekülprozenten):

c	x	$1000\frac{c}{x}$
0,0168	2	8,4
0,0873	12,61	6,9
0,1536	25,01	6,1

Unter Anwendung des S. 45 abgeleiteten Teilungssatzes bei Aufnahme einer Substanz in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wurde hieraus geschlossen, dafs Kaliumchlorat in der isomorphen Mischung und in der Lösung im gleichen Molekularzustande, also als $KClO_3$, enthalten ist.

Fock[3]) eliminiert möglichst den Einflufs der elektrolytischen Dissociation, indem er durch Zusatz eines grofsen Überschusses von einem gleichionigen Salze Lösungen von nahezu gleicher Gesamtkonzentration benutzt, in denen, falls es sich um gleich stark dissociierte Elektrolyten handelt, der von jedem gespaltene Anteil konstant bleibt. Es zeigt sich in diesen Fällen meistens Proportionalität zwischen der Konzentration in Lösung (c_1 in Normalität) und im Mischkrystall (x in Molekülprozenten). Als Beispiel sei ein bei 25° durchgeführter Versuch mit Thalliumnitrat angeführt; die Lösung enthielt die zum Aufrechterhalten der Gesamtkonzentration notwendige Menge Kaliumnitrat (c_2 in Normalität):

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 577; 9, 137. — [2]) Ibid. 8, 516. — [3]) Berl. Ber. 28, 408, 2734; 31, 130, 506; Zeitschr. f. Kryst. 28, 337.

c_1	c_2	$c_1 + c_2$	x_1	$\frac{c_1}{x_1}$
0,0089	3,2515	3,2604	0,08	0,111
0,0231	3,2851	3,3082	0,2	0,116
0,0663	3,2981	3,3644	0,57	0,116
0,1869	3,2944	3,4813	1,78	0,105
0,239	3,1724	3,4114	2,19	0,109
0,3238	3,2658	3,5896	2,77	0,117

Hier, wie in den meisten anderen Fällen, wird demnach auf einfache Molekulargröfse im Mischkrystall geschlossen.

2. Krystallinische Mischungen von Nichtelektrolyten.

Auf diesem Gebiete treten uns einerseits die glänzendsten Bestätigungen der Auffassung von der „festen Lösung“ entgegen, wie sie speciell von van Bylert, Beckmann und Brunni dargethan wurden, anderseits ein auffallendes Verhalten, speciell von Küster betont. Das Beobachtungsmaterial reicht nicht aus, um beide Kategorieen mit Sicherheit zu charakterisieren; im ersten Falle scheint, z. B. wenigstens bei Jod und festem Benzol, jede Beziehung in Krystallform ausgeschlossen, während im letzteren, z. B. bei Hexachlor- und Pentachlorbromketopentan (C_5Cl_6O und C_5Cl_5BrO), an eine weitgehende Isomorphie zu denken ist; wir wollen also vorderhand resp. „krystallinische feste Lösung“ und „isomorphe Mischung“ getrennt behandeln.

Die krystallinischen festen Lösungen. Die beiden bis dahin bestuntersuchten Fälle, Jod in Benzol und Thiophen in Benzol[1]), seien hier besprochen. In beiden Fällen zeigte sich das auskrystallisierende Benzol resp. jod- oder thiophenhaltig und eine quantitative Bestimmung ergab Proportionalität zwischen Konzentration in fester Lösung und Flüssigkeit:

Jod in Benzol:

Flüssigkeit	3,39 Proz.	2,587 Proz.	0,945 Proz.
Feste Lösung	1,279 „	0,925 „	0,317 „
Verhältnis	0,377 „	0,358 „	0,336 „

Im Mittel 0,357 Proz.

[1]) van Bylert, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343. Beckmann und Stock, l. c. 17, 120; 22, 609. Siehe weiter Küster, l. c. 17, 364. Würffel, Inaug.-Diss., Marburg 1896. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung in krystallinischen Substanzen.

Beim Thiophen variierte dies Verhältnis nur von 0,396 bis 0,379 mit dem höchsten Zwischenwert von 0,449 (im Mittel 0,414) bei Lösungen, die resp. 1,16 bis 15,91 Proz. Thiophen enthielten.

Aus dieser Proportionalität kann nach S. 66 geschlossen werden, dafs Jod und Thiophen im festen und flüssigen Benzol dieselbe Molekulargröfse aufweisen, also den resp. Molekularformeln J_2 und C_4H_4S entsprechen.

Damit ist gleichzeitig die Möglichkeit einer weiteren quantitativen Prüfung der S. 63 angeführten Betrachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung gegeben. Schon dort stellte sich heraus, dafs Mitkrystallisieren die normale Gefrierpunktserniedrigung $T_1 T_2$ (Fig. 11, S. 63), zu $T_1 T_3$ vermindert. Die quantitative Beziehung ergiebt die Figur, indem:

$$T_1 T_3 : T_1 T_2 = cB_3 : cB_2 = cd : cB = cB - dB : cB,$$

wo cB und dB die Tensionserniedrigungen sind, welche resp. die Flüssigkeit und der feste Körper erleiden. Dieselben sind, bei gleicher Molekulargröfse der gelösten Substanz, deren Konzentration proportional. Also:

$$T_1 T_3 = T_1 T_2 \left(1 - \frac{dB}{cB}\right) = 0{,}643\, T_1 T_2 \quad \text{und} \quad 0{,}551\, T_1 T_2,$$

für resp. Jod und Thiophen.

Die Molekularerniedrigung würde also für Jod und Thiophen resp. 0,643 und 0,551 des Normalwertes 50 betragen. Sie ergab sich:

	In 100 g (p)	Erniedrigung (t)	Mol. Ern. $= \frac{t}{p} M$
Jod ($M = 254$)	0,914	0,129	36 statt 32
„	2,24	0,313	35
„	4,27	0,601	36
Thiophen ($M = 84$) . .	0,51	0,192	31 statt 28
„ . .	1,12	0,422	31
„ . .	2,16	0,812	31
„ . .	3,25	1,213	31

Dieselbe Bestätigung ergab sich bei Brunnis[1]) Untersuchung von Jodoform in Bromoform gelöst. Auch hier krystallisierte Jodoform mit aus und das konstante Teilungsverhältnis (0,35 — 0,37)

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] 7, 166.

erlaubte die Schlufsfolgerung, dafs festes Jodoform wie in flüssiger Lösung, also als HCJ_3 auftritt. Die molekulare Depression ergab sich als 0,66 vom Normalwert, während 0,65 — 0,63 zu erwarten ist.

Die isomorphen Mischungen. Gegenüber diesem, in jeder Hinsicht befriedigenden Ergebnisse steht die speciell von Küster[1]) hervorgehobene Thatsache, dafs isomorphe Mischungen in Bezug auf den Schmelzpunkt sich bisweilen ganz anders verhalten und einen Schmelzpunkt aufweisen, der sich aus der einfachen Mischungsregel:

$$S = a S_1 + (1 - a) S_2$$

berechnen läfst, wo S_1 der eine, S_2 der andere Schmelzpunkt, a und $1 - a$ die resp. Mengen des einen und des anderen Bestandteils, in Molekülen berechnet. Als Beispiel sei das Resultat mit Hexachlor- und Pentachlorbromketopentan angeführt:

Moleküle C_5Cl_6O (a)	Moleküle C_5Cl_5BrO ($1 - a$)	Schmelzp.	S ber.
1	0	87,5 (S_1)	—
0,9471	0,0529	87,99	88,04
0,9135	0,0865	88,3	88,38
0,8571	0,1429	88,8	88,96
0,8253	0,1747	89,11	89,28
0,7468	0,2532	89,85	90,09
0,7005	0,2995	90,3	90,55
0,5774	0,4226	91,61	91,81
0,4109	0,5891	93,27	93,51
0,2867	0,7133	94,59	94,78
0,1791	0,8209	95,74	95,88
0,0955	0,9045	96,67	96,74
0,02	0,98	97,49	97,5
0	1	97,71 (S_2)	—

Dasselbe Verhalten wurde bei mehreren Paaren einander immer sehr verwandter Körper wiedergefunden. Jedoch zeigen sich Abweichungen[2]), die mit der Schmelzpunktsdifferenz beider Körper zunehmen, und die abnormal hohe Depression, die bei grofser Schmelzpunktsdifferenz im höchst schmelzenden Körper zu er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 601; 8, 577. — [2]) Garelli, Gazz. chim. ital. 1894, 11, 263.

warten wäre, tritt z. B. bei Carbazol und Phenanthren nicht ein. Andererseits geht die charakteristische Schmelzpunktssteigung, die Küster beobachtete, bei β-Naphtol in Naphtalin, z. B. mit Ausscheidung einer an β-Naphtol reicheren Mischung gepaart[1]), was den Gesetzen der festen Lösungen entspricht. Vorderhand ist durchaus noch nicht ausgeschlossen, dafs auch Küsters Körperpaare sich denselben unterordnen.

3. Amorphe feste Lösungen.

Die amorphen festen Lösungen waren wohl zunächst die geeigneten Versuchsobjekte auf diesem Gebiete. Von Küster[2]) wurde eine Untersuchung über die Verteilung von Äther zwischen Wasser und Kautschuk durchgeführt, und er konnte mit grofser Wahrscheinlichkeit aus dem Teilungsverhältnisse schliefsen, dafs Äther in Kautschuk, verdünnt, mit dem einfachen Molekulargewicht auftritt, bei gröfseren Konzentrationen dagegen mit dem doppelten.

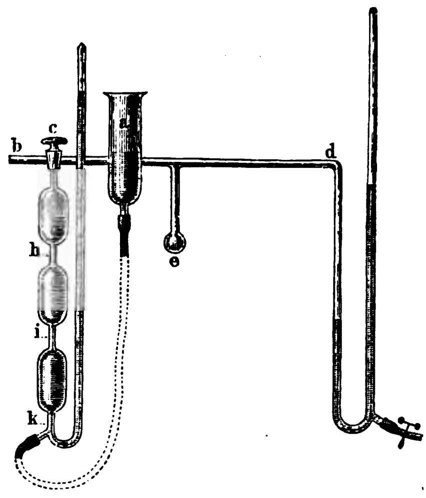
Beeinträchtigt wird aber die Wahl durch die Fähigkeit, gerade amorpher Körper, Substanzen in ganz anderer Weise festzulegen, als in Form von Mischung oder Lösung. Die Aufnahme z. B. von Gasen und gelösten Körpern durch Tierkohle[3]), von Farbstoffen durch Fasern[4]) u. s. w. sind wohl mehr als Oberflächenäufserungen zu betrachten.

Die einfachste hierher gehörige Kombination sei schliefslich zur detaillierten Mitteilung gewählt und zwar der sog. Palladiumwasserstoff[5]). Was in dieser Untersuchung für unseren Zweck wesentlich ist, bezieht sich auf die Änderung der vom Palladium bei gegebener Temperatur aufgenommenen Wasserstoffmenge mit dem Druck, also mit der Konzentration, sowie auf die Konzentration der dabei gebildeten Wasserstoffpalladiumlösung. Der Apparat (Fig. 12) erlaubte also eine gegebene Menge Palladium

[1]) Brunni, Accad. dei Lincei 1898 [2], p. 138. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 457. — [3]) Schmidt, l. c. 15, 56. — [4]) Witt, Färberzeitung, 1890/91, Nr. 1. Walker, Appleyard, Chem. Soc. Journ. 69, 1334. — [5]) Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 1. Siehe auch Shields, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1897/98, p. 169.

in *e* bei gegebener Temperatur mit Wasserstoff in Berührung zu bringen, dessen Druck am Manometer rechts abgelesen werden kann, während die aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmt wird durch Ermittelung der anfangs vorhandenen Menge und vom Reste; beides ermöglicht der bekannte Inhalt der Apparatenteile (wozu Marken bei *h*, *i* und *k*), deren Temperatur und des Druckes.

Fig. 12.



Wie schon aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille bekannt war, steigt zunächst die aufgenommene Wasserstoffmenge mit dem Druck, während dann bei zunehmender Absorption der Druck nahezu konstant bleibt, was die Vermutung einer sich bildenden Verbindung nahe legt. Es seien die bei 150° erhaltenen Daten hier angeführt; zunächst der Druck (*P*) in Millimetern, dann die dabei von einem Palladiumatom aufgenommenen Wasserstoffatome (*H*), schliefslich das Verhältnis zwischen der Zunahme von Druck (ΔP) und absorbierter Menge (ΔH):

Druck (*P*)	Absorptionsbetrag (*H*)	$\Delta P : \Delta H$
26,2 mm	0,0097	—
82,8 „	0,0163	8 576
165,4 „	0,023	12 328
393,7 „	0,0387	14 541
622,6 „	0,06	10 746
757,3 „	0,083	5 857
836,6 „	0,122	2 033
858,5 „	0,152	730
875,5 „	0,219	254
876,3 „	0,253	24
901,7 „	0,351	259
927,6 „	0,409	446
1012,1 „	0,443	2 485
1211,8 „	0,477	5 874
1300,6 „	0,488	8 073

Die Vermutung des Auftretens einer Verbindung bei den Versuchen von Troost und Hautefeuille wurde noch dadurch verstärkt, dafs bei der von ihnen benutzten Temperatur die im Intervall des nahezu konstanten Druckes im Maximum aufgenommene Wasserstoffmenge der Formel Pd_2H entsprach. Aus den neuen, hier erörterten Versuchen ging jedoch hervor, dafs diese Menge keinem einfachen Atomverhältnisse entspricht und speciell, dafs dieselbe mit der Temperatur sich ändert.

Bei 10° entspricht die Zusammensetzung etwa $PdH_{0,6}$
„ 180° „ „ „ „ $PdH_{0,37}$

Die bei diesem Thatbestande mögliche Erklärung geht dahin, dafs beim konstanten Drucke im Palladium zwei feste Lösungen vorhanden sind, die sich zu einander wie zwei Flüssigkeitsschichten verhalten [1]). Eine ähnliche Erscheinung in Bezug auf den Druck würde sich z. B. zeigen, falls ungesättigter Ätherdampf in Berührung mit Wasser zusammengeprefst würde. Zunächst müfste der Druck unter zunehmender Aufnahme von Äther und Wasser ansteigen; dann bildet sich die zweite Schicht, bekanntlich sehr reich an Äther, feuchter Äther also, und von hieran bleibt der Druck konstant, während die neue Schicht sich auf Kosten der alten entwickelt. Ist letztere verschwunden, dann steigt der Druck wiederum an. Das Analogon zweier Schichten ist thatsächlich bei festen Lösungen und zwar bei isomorphen Mischungen gefunden [2]). Berylliumsulfat und -seleniat z. B. mischen sich nicht isomorph in allen Verhältnissen, sondern zwischen S:Se = 7,33 : 1 und S:Se = 4:1 besteht eine Lücke; somit wird eine Lösung, die z. B. S : Se im Verhältnis 5 : 1 enthält, zwei isomorphe Mischungen beim Krystallisieren ausscheiden, eine tetragonale (7,33 : 1) und eine rhombische (4 : 1).

Beim weiteren Verfolgen des Palladiumwasserstoffs als fester Lösung mit Rücksicht auf die Molekularbeschaffenheit des aufgenommenen Wasserstoffs haben nur zwei Teile der Beobachtungsreihe Wert, welche diesseits oder jenseits des Gebietes vom

[1]) Nach neuen Untersuchungen über den Stahl von v. Jüptner liegen Andeutungen einer ähnlichen Erscheinung vor, wobei es sich um Lösungen von Kohlenstoff in Eisen handelt. — [2]) Siehe auch Heft 1, S. 49.

konstanten Druck liegen und dann speciell ersterer, weil er sich auf geringe Wasserstoffkonzentration bezieht und so die Anwendbarkeit der für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze in Aussicht steht.

Nach früherem (S. 20) würde bei Proportionalität von Druck und Wasserstoffkonzentration im Palladium die Formel H_2 für das gelöste Gas wahrscheinlich sein. Unter Berücksichtigung der Dichte von Palladiumwasserstoff wurde folgendes erhalten:

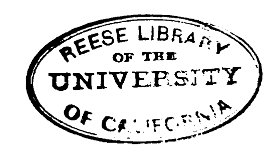
Druck in mm (p)	Cc. Pd. worin 2 mg H (v)	pv	$v\sqrt{p}$
26,2	3,084	80,8	15,8
82,8	1,827	151,3	16,6
165,4	1,299	214,8	16,6
393,7	0,771	303,5	15,3

Es zeigt sich, daſs die Konzentration $\left(\frac{1}{v}\right)$ dem Druck nicht proportional ist, denn $\frac{p}{c} = pv$ ($v =$ Cc. Pd, worin 2 mg H) ändert sich von 80,8 zu 303,5. Auffallend konstant dagegen ist $v\sqrt{p}$, wie die vierte Kolumne zeigt. Dies entspricht einer Proportionalität zwischen Druck und Konzentrationsquadrat und macht, nach früherem, wahrscheinlich, daſs der Wasserstoff nicht als H_2, sondern als H gelöst enthalten ist, also immer als Hauptresultat, daſs der feste Zustand nicht in hochmolekularer Konstitution seine Ursache hat.

II. Der Molekularbau.

(Isomerie, Tautomerie.)

Während es sich im vorigen um Bestimmung der Molekulargröſse handelte, kommt es jetzt auf den inneren Bau dieses Moleküls an. Die Notwendigkeit des Eingehens auf diesen Gegenstand war mit der Thatsache der Isomerie gegeben. Vom Augenblick an, daſs Körper von gleicher Molekulargröſse und quantitativer Zusammensetzung mit verschiedenen Eigenschaften existieren, wie Äthyl- und Dimethylamin, welche bekanntlich beide


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

C_2H_7N entsprechen, liegt die Möglichkeit einer verschiedenen Gruppierung als Erklärungsversuch auf der Hand. Eben aus diesem Grunde hat sich die Entwickelung dieser, den Molekularbau umfassenden Lehre auf dem Gebiete der organischen Chemie vollzogen; Isomerieerscheinungen auf anorganischem Gebiete, wie beim Ammoniumphosphit und Hydroxylaminhypophosphit, beide PO_3NH_6, gehören zu den Seltenheiten[1]).

Bei den jetzt zu besprechenden Methoden zur Ermittelung des Molekularbaues dient demnach die Molekularformel, welche also Art und Zahl der im Molekül vorhandenen Atome angiebt, zum Ausgange. Dieselbe wird bekanntlich aus der qualitativen, quantitativen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach S. 6 erhalten

Die durch das Vorhandensein von Isomerie notwendige nähere Angabe über den Molekularbau bezog sich bekannlich zunächst auf den Zusammenhang der betreffenden Atome, dessen Darlegung Aufgabe der Konstitutions- oder Strukturbestimmung ist. Als dann das auf diesem Wege erhaltene sich unzureichend erwies, entwickelten sich die weiter ins Detail gehenden Auffassungen über die relative Lage der Atome als Aufgabe der Konfigurationslehre und Stereochemie. Beide seien hier getrennt erörtert, und im Anschlufs dabei ein drittes Kapitel über die höchst eigentümliche Erscheinung der sogen. Tautomerie.

§. 1. Die Konstitutionsbestimmung.

Die Konstitutionsbestimmung oder Strukturlehre zielt also auf den näheren Zusammenhang, die sogen. Bindungsweise der verschiedenen Atome hin. Sie stellt dabei vorderhand das Molekül als bewegungslos dar und entspricht also höchstens der Sachlage beim absoluten Nullpunkt.

Von den betreffenden Methoden, welche diese Bestimmung der Bindungsweise erlauben, sind von specieller Bedeutung:

---

[1]) Sabanejeff, Berl. Ber. 30, 285. Siehe auch die umfassenden Untersuchungen von Werner über Metallammoniakderivate (Zeitschr. f. anorg. Chemie); ferner Kurnakow, ibid. 1898, S. 207.

A. Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz der verbundenen Elemente.

B. Konstitutionsbestimmung auf Grund von Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen von bekannter Strukturformel.

Es sei hinzugefügt, dafs viele Konstitutionsbestimmungen sich auf Analogieschlüsse, also auf Beziehungen zwischen physikalischen oder chemischen Eigenschaften und Konstitution gründen. Dieselben finden jedoch bei der gewählten Einteilung in Heft 3 ihren naturgemäfsen Platz.

A. Konstitutionsbestimmung auf Grund der Valenz von den gebundenen Elementen.

Der Valenzbegriff, auf den diese Methode sich gründet, sei zunächst ganz kurz in seiner Entstehung und Tragweite erörtert. Geeignet ist es dann, zunächst einen Blick auf die binären Wasserstoffverbindungen von bekannter Molekulargröfse zu werfen, in denen vom zweiten Elemente nur ein einziges Atom pro Molekül vorhanden ist, wie:

CH_4, NH_3, OH_2, ClH, SiH_4, PH_3, SH_2, JH u. s. w.

Es zeigt sich dann, dafs nie neben einem Wasserstoffatom mehr als ein Atom eines zweiten Elementes vorhanden ist. Diese Thatsache wird auf die Annahme zurückgeführt, dafs Wasserstoff nur eine einzige Gelegenheit zum Binden, nur eine Valenz hat, welche dann bildlich durch einen Strich:

H—

dargestellt wird. Unter Annahme, dafs diese Gelegenheiten zur Bindung beim Zustandekommen des Moleküls gegenseitig benutzt und ausgenutzt werden, ergiebt sich dann für die Elemente, welche mit Wasserstoff nach dem Symbol

XH (ClH), also X—H (Cl—H)

zusammentreten, wie Chlor, Brom, Jod u. s. w., dafs dieselben, wie Wasserstoff, nur eine Valenz haben, resp. monovalent sind. Sie können dann, wie Wasserstoff, zur Bestimmung der Valenzzahl benutzt werden. Die Elemente, welche sich nach den resp. Schemata:

$$O\begin{matrix}-H\\-H\end{matrix} \qquad N\begin{matrix}-H\\-H\\-H\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix}$$

binden, sind dann resp. bi-, tri- und quadrivalent.

So einfach die Grundauffassung der Valenzlehre sich gestaltet, so verwickelt ist die weitere Ausführung, indem z. B. feststeht, dafs Elemente, wie Eisen, nicht immer mit derselben Valenz auftreten, jedoch, je nachdem es sich um die sogen. Ferro- oder Ferriverbindungen handelt, bi- oder trivalent sind. Die Valenzlehre würde also zur Konstitutionsbestimmung eine recht unzuverlässige Grundlage sein, falls nicht gerade auf dem Gebiete, auf dem jene Bestimmung die Hauptrolle spielt, nämlich bei den Kohlenstoffverbindungen, die hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente einen konstanten Valenzwert beibehielten. Der Wasserstoff scheint nur monovalent auftreten zu können, Sauerstoff fast nur bivalent, Kohlenstoff quadrivalent und so ist diese im Grunde genommen etwas empirische Methode in der Praxis der Konstitutionsbestimmung von höchster Bedeutung und führt häufig ohne weiteres zum Ziel. Eine Verbindung, mit z. B. der Molekularformel CH_5N, kann, unter Berücksichtigung der resp. Quadri-, Tri- und Monovalenz von Kohlen-, Stick- und Wasserstoff nur die folgende Konstitution besitzen:

$$\begin{matrix}H\diagdown\\H-\\H\diagup\end{matrix}C-N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}.$$

In anderen Fällen, wie beim Chloral, C_2Cl_3OH, liegen mehrere Möglichkeiten vor, die dann übersichtlich zusammengestellt werden können, indem die mehrvalenten von den monovalenten Elementen getrennt werden, also:

$$(C_2O)Cl_3H$$

und jetzt berechnet wird, durch wieviele Bindungen das aus mehrvalenten Elementen bestehende Skelett zusammengehalten wird. Dabei entspricht jede Bindung der gegenseitigen Benutzung zweier Valenzen, also:

Sämmtliche Valenzen in C_2O 10
In Abzug für Bindung an Cl_3H . . . 4
Rest . . . . 6, also 3 Bindungen.

Für C_2O ergeben sich dann die Möglichkeiten:

1. C=C—O, 2. C—C=O und 3. C—C mit O ringförmig an beide C gebunden

$$\text{C—C}\atop{\diagdown\diagup \atop \text{O}}$$

woran jetzt noch das Wasserstoffatom und die drei Chloratome zu binden sind:

1a) $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}O{-}Cl$, 1b) $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{-}O{-}Cl$, 1c) $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}OH$

2a) $\begin{matrix}Cl\diagdown\\Cl{-}\\H\diagup\end{matrix}C{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}O$ 2b) $\begin{matrix}Cl\diagdown\\Cl{-}\\Cl\diagup\end{matrix}C{-}\underset{\displaystyle H}{C}{=}O$

3) $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C{-}C\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ (beide C durch O verbunden).

Die Wahl zwischen den sechs also möglichen Formeln ist dann aus anderen Gründen zu treffen.

So einfach auch diese Methode in ihrer Anwendung und so überaus wertvoll sie in denjenigen Fällen ist, wo, wie oben, die Valenz der verbundenen Elemente kaum einem Zweifel unterliegt, so sei doch betont, dafs sie durch Unsicherheit in der Valenz bei der Anwendung eingeschränkt wird und dann durch später zu erwähnende Methoden ersetzt oder unterstützt werden kann, die dann öfters ihre wissenschaftliche Überlegenheit in der Klärung des Valenzbegriffes zeigen.

B. Konstitutionsbestimmung auf Grund von Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen von bekannter Strukturformel.

Um auch in diesem Falle bei einem bestimmten Beispiel anzuknüpfen, sei die Konstitution und die Isomerie bei Methylsenföl und Rhodanmethyl erörtert. Beide Verbindungen haben bekanntlich dieselbe Molekularformel C_2H_3NS und es waren

eben die Bildungs- und Umwandlungsverhältnisse, welche Hofmann[1]) zur Wahl der geeigneten Konstitutionsformeln führten.

Die Bildung des Methylsenföls findet u. a., ausgehend von Methylamin (H_3CNH_2) und Kohlenstoffsulfochlorid (Cl_2CS), unter Salzsäureabspaltung statt:

$$H_3CNH_2 + Cl_2CS = 2ClH + C_2H_3NS \text{ (Methylsenföl).}$$

Die Umwandlung führt z. B. unter Einflufs von Wasserstoff (Natriumamalgam und Alkohol) zur Spaltung in Methylamin und Methylensulfid (H_2CS):

$$C_2H_3NS \text{(Methylsenföl)} + 2H_2 = H_3CNH_2 + H_2CS.$$

Handelt es sich um Rhodanmethyl, so kann zur Bildung u. a. Methylsulfid (H_3CSCH_3) und Bromcyan ($BrCN$) angewendet werden. Rhodanmethyl entsteht dann nach der Gleichung:

$$H_3CSCH_3 + BrCN = H_3CBr + C_2H_3NS \text{ (Rhodanmethyl).}$$

Die Umwandlung führt, z. B. unter Einflufs von Wasserstoff, zur Spaltung in Methylmerkaptan (H_3CSH) und Cyanwasserstoff (HCN):

$$C_2H_3NS \text{ (Rhodanmethyl)} + H_2 = H_3CSH + HCN.$$

Sämtliche Bildungen und Umwandlungen führen zu einem gemeinsamen Merkmal für die Konstitution beider Isomeren, und zwar zum Vorhandensein einer Methylgruppe (CH_3), welche regelmäfsig, sowohl in den zur Darstellung notwendigen Körpern, als in den Spaltungsprodukten enthalten ist. Für beide läfst sich also die Zusammensetzung weiter auflösen zu:

$$(H_3C)CNS.$$

Die Verschiedenheit ist nun auf Grund der erwähnten Reaktionen einfach dadurch zu deuten, dafs beim Methylsenföl die Methylgruppe sowohl bei dem zur Darstellung notwendigen Körper als bei dem Spaltungsprodukt an Stickstoff gebunden auftritt; beim Rhodanmethyl dagegen gebunden an Schwefel, was durch die folgende Wahl der Konstitutionsformeln erläutert wird:

$$H_3CNCS \text{ (Methylsenföl)}, \quad H_3CSCN \text{ (Rhodanmethyl).}$$

---

[1]) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, S. 699.

Folgende Schemata entsprechen dann den obigen Reaktionsgleichungen:

Für Methylsenföl:

$$H_3CN\,\boxed{H_2 + Cl_2}\,CS \quad \text{und} \quad H_3CN\,\boxed{CS + H_2}\,H_2.$$

Für Rhodanmethyl:

$$H_3CS\,\boxed{CH_3 + Br}\,CN \quad \text{und} \quad H_3CS\,\boxed{CN + H}\,H.$$

Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, dafs bei dieser Wahl, auf Grund der leicht zu deutenden Bildungs- oder Umwandlungsweise, etwas über den Vorgang der Reaktionen vorausgesetzt wird, nämlich, dafs ein Molekül bei der betreffenden Reaktion möglichst wenig geändert wird. Um dasselbe durch ein Beispiel zu erläutern, sei bemerkt, dafs die Bildung von Cyanwasserstoff selbstverständlich auch bei der Konstitution H_3CNCS denkbar ist und zwar nach dem Schema:

$$H_3C\,\boxed{\begin{matrix}NC\\ \;\;H\end{matrix}}\,\begin{matrix}S\\ H\end{matrix}.$$

Dann tritt jedoch im ursprünglichen Molekül H_3CNCS eine doppelte Bruchstelle auf, bei Bildung aus H_3CSCN nur eine einzige, wie folgende Symbole andeuten:

$$H_3C \mid NC \mid S \quad \text{und} \quad H_3CS \mid CN.$$

Intramolekulare Atomumlagerungen. Sehr wesentlich wird, mit Rücksicht auf diese Annahme bezüglich des Reaktionsmechanismus, die Frage, ob die Thatsachen derselben immer entsprechen. Zunächst ist dann zwischen anorganischen und organischen, d. h. Kohlenstoffverbindungen zu unterscheiden. Bei den ersteren, welche die Erscheinung der Isomerie nicht oder nur ausnahmsweise zeigen, ist das Produkt unabhängig von der ursprünglichen Beschaffenheit der zusammentretenden Bestandteile, Baryumsulfat ($BaSO_4$) z. B. aus Oxyd (BaO) und Schwefelsäureanhydrid (SO_3) ist identisch mit dem aus Superoxyd (BaO_2) und schwefliger Säure (SO_2) hergestellten; hier fehlt also die eigentümliche Starrheit, welche dem Produkte die Merkmale seines Ursprunges aufzwingt, fast ganz. Bei den organischen Verbindungen

ist aber bekanntlich, dem Auftreten der Isomerieerscheinung entsprechend, das Gegenteil der Fall. Und dafs diese Starrheit hier durchweg so weit geht, dafs bei Umwandlung nur der kleinst notwendige Zerfall erfolgt, wie oben beim Senföl ausführlich erörtert wurde, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs die auf dieser Annahme beruhenden, auf verschiedenen Wegen geführten Konstitutionsbestimmungen dasselbe Resultat ergeben: beim Methylsenföl z. B. führte die Annahme bei Bildung und Umwandlung zum gleichen Schlufs und mehrere andere, im obigen nicht erwähnte Bildungs- und Umwandlungsweisen bestätigen ihn. Zu betonen ist dabei jedoch, dafs es Fälle giebt, wo eine derartige Übereinstimmung fehlt.

In erster Linie sei diesbezüglich ein Fall erwähnt, der anfangs schwer zu deuten, nachher eine völlige Aufklärung fand und so die Aussicht eröffnet, dafs auch andere, bis dahin bestehende Unsicherheiten aus dem Wege zu räumen sind. Es handelt sich um Rhodanallyl, $NCS(C_3H_5)$. Die allgemein anwendbare Methode zur Darstellung derartiger Rhodanate, bei der Rhodankalium (NCSK) mit dem Jodid des betreffenden einzuführenden Radikals, hier Allyl (C_3H_5), behandelt wird, führte zwar nach der Gleichung:

$$NCSK + JC_3H_5 = NCS(C_3H_5)$$

zu einem Körper von der gewünschten Zusammensetzung. Derselbe stellte sich jedoch als Allylsenföl, $SCN(C_3H_5)$, statt Rhodanallyl, $NCS(C_3H_5)$, heraus. Die Erklärung wurde gebracht, als sich zeigte, dafs dies Produkt Resultat einer sekundären Umwandlung war, welche die etwas hohe Reaktionstemperatur von gegen 100° herbeigeführt hatte. In der Kälte entsteht thatsächlich das zu erwartende Rhodanmethyl; dasselbe besitzt aber die Fähigkeit, sich beim Erwärmen, wie man es nennt, „umzulagern", d. h. sich in das isomere Senföl zu verwandeln. Zwei Thatsachen sind also hiermit gleichzeitig festgestellt und zwar, dafs einer sogenannten „intermolekularen Atomumlagerung" eine zuverlässige Konstitutionsbestimmung nach der in Rede stehenden Methode im Wege stehen kann, und zweitens, dafs hohe Tempe-

raturen zur Vermeidung derartiger sekundärer Vorgänge bei Konstitutionsbestimmung möglichst auszuschliefsen sind.

Bis dahin ist es jedoch nicht in allen Fällen gelungen, diese sog. „verrückte Reaktionen“ zu zerlegen und so den primären Vorgang, auf den es ankommt, mit Sicherheit zu erkennen. Das Pinakon z. B., dem die Konstitutionsformel

$$(H_3C)_2COHCOH(CH_3)_2$$

zu geben ist, verwandelt sich bei einfachem Wasseraustritt nach:

$$C_6H_{14}O_2 - H_2O = C_6H_{12}O$$

in sog. Pinakolin, das dementsprechend von Friedel als

$$(H_3C)_2C\overset{\large\diagdown\;\diagup}{\underset{O}{-}}C(CH_3)_2$$

aufgefafst wurde[1]). Als jedoch Butlerow denselben Körper aus Trimethylacetylchlorid, $(H_3C)_3COCl$, und Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ erhielt, wurde die Formel

$$(H_3C)_3CCOCH_3$$

ebenso wahrscheinlich, entsprechend der Bildungsgleichung:

$$2(H_3C)_3CCOCl + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2(H_3C)_3CCOCH_3.$$

In einer der beiden Reaktionen mufs sich also eine Methylgruppe extra losgelöst und verschoben haben und bis jetzt steht dahin, ob irgend ein nachträglicher Vorgang hier mit ins Spiel kam oder ob die betreffende Verschiebung während der Reaktion stattfand.

Für die Praxis der Konstitutionsbestimmung geht hieraus hervor, dafs eine auf einem einzigen Wege ermittelte Formel eine Unsicherheit bietet, die jedoch bei der Seltenheit derartiger Umlagerungen eine geringe wird, sobald auf zwei Wegen in Bezug auf Konstitution dasselbe Resultat erhalten wird. Speciell bindend wird das Ergebnis, falls es sich das eine Mal um Bildung, das andere Mal um Umwandlung handelt, da dann die Möglichkeit eines gleichen nachträglichen Vorganges, der das Reaktionsresultat beeinflufst, ausgeschlossen ist. So wurde auch die Ent-

[1]) Siehe u. A. Pomeranz, Wien. Akad. Ber. 1897, 106, 579.

scheidung im obigen Falle, beim Pinakolin, geführt und seine Spaltung bei Oxydation unter Auftreten der Trimethylessigsäure, $(H_3C)_3CCO_2H$, neben Ameisensäure:

$$C_6H_{12}O + 3O = (H_3C)_3CCO_2H + H_2CO_2$$

machte die Formel

$$(H_3C)_3CCOCH_3$$

zu der seitdem angenommenen.

Noch bindender wird der Schlufs, falls die Existenz der anderen Isomere die Wahl einer zweiten Formel ausschliefst und also im erwähnten Falle auch der Körper

$$(H_3C)_2C{-}C(CH_3)_2 \text{ (beide C an } O \text{ gebunden)}$$

bekannt wäre und sich von Pinakolin verschieden zeigte. Das S. 78 erwähnte Beispiel von Methylsenföl und Rhodanmethyl bietet also die gröfstmögliche Garantie, indem Bildung und Umwandlung dieselbe Formel bestätigen und die andere Konstitutionsformel auf eine thatsächlich gefundene isomere Verbindung in Bildungs- und Umwandlungsweise pafst.

§. 2. Die Konfigurationsbestimmung.
(Stereochemie.)

Während die Konstitutionsbestimmung oder Strukturlehre sich darauf beschränkte, die innere Beziehung resp. Bindung der Atome im Molekül festzulegen, stellt sich die Konfigurationsbestimmung den höheren Zweck, die relative Lage der betreffenden Atome, also den Bau des Moleküls im wörtlichen Sinne zu erkennen.

Wir wollen zunächst die hier angewandten Methoden besprechen und dann der Stereochemie, die sich unter deren Anwendung entwickelte, ein gesondertes Kapitel widmen.

Die zwei wesentlichen Methoden sind folgende:

A. Konfigurationsbestimmung auf Grund der Anzahl von isomeren Derivaten.

B. Bestimmung der räumlichen Entfernung im Molekül.

Speciell die erste Methode hat zu wertvollen Resultaten geführt; die zweite ist vorderhand mehr des inneren wissenschaftlichen Wertes wegen von Bedeutung.

A. Konfigurationsbestimmung auf Grund der Zahl von isomeren Derivaten.

Die grofse Tragweite des jetzt vorzuführenden Principes zeigt sich am besten an bestimmten Beispielen, wobei wir gerade Fälle wählen, welche die fundamentale Bedeutung der betreffenden Methode zeigen. Dieselben beziehen sich auf die Konstitution der Benzolderivate und auf die Stereochemie.

1. Konstitution des Benzols[1]).

Von der für Benzol festgestellten Molekularformel C_6H_6 geben bekanntlich eine grofse Anzahl Strukturformeln einen in Bezug auf die Anforderungen der Valenzlehre gleich wahrscheinlichen Ausdruck. Bekanntlich sind denn auch von Benzol mehrere Isomere, z. B. das Dipropargyl, dargestellt.

Die Wahl wurde von Kekulé auf Grund der Zahl von isomeren Derivaten getroffen, und zwar waren die beiden Thatsachen mafsgebend, dafs die Monosubstituten C_6H_5X, wie Phenol, $C_6H_5(OH)$, nur in einer Form, die Bisubstituten C_6H_4XY, wie Oxybenzoësäure, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, in drei isomeren Formen auftreten. Wir wollen zur näheren Entscheidung die Thatsache hinzuziehen, dafs Benzolsubstitute nicht in entgegengesetzt aktive Isomere spaltbar sind[2]).

Kekulé stützte sich bei Aufstellung seiner Sätze empirisch auf das vorliegende Thatsachenmaterial. Ladenburg[3]) gab seitdem den strengen Beweis, der hier wiederholt sei.

a) Benzol giebt nur ein einziges Monosubstitut. Unterscheiden wir die sechs Wasserstoffatome in folgender Weise:

---

[1]) Marckwald, Die Benzoltheorie 1897. Vaubel, Der Benzolkern 1898. — [2]) van't Hoff, Atomlagerung im Raume, 2. Aufl., S. 92. — [3]) Theorie der aromatischen Verbindungen 1876.

$$C_6 H_a H_b H_c H_d H_e H_f$$

und denken wir uns das Phenol $C_6 H_5 (OH)$ als:

$$C_6 (OH)_a H_b H_c H_d H_e H_f.$$

Aus Phenol läſst sich eine Benzoësäure, $C_6 H_5 (CO_2 H)$, erhalten, durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor (mit PCl_5), des Chlors durch Methyl (mit JCH_3 und Na), des Methyls durch Carboxyl, d. i. $CO_2 H$ (vermittelst Oxydation), welche Benzoësäure dann ebenfalls $CO_2 H$ in der a-Stellung hat. Die drei mit dieser Säure erhaltenen Oxybenzoësäuren $C_6 H_4 (OH) CO_2 H$, also die Salicylsäure, die Meta- und Paraoxybenzoësäure haben dann ihrer Verschiedenheit wegen die OH-Gruppen an Stelle von verschiedenen Wasserstoffatomen und nicht in a, also z. B. in b, c, und d, entsprechend:

$$C_6 (CO_2 H)_a (OH)_b H_{c-f}, \quad C_6 (CO_2 H)_a H_b (OH)_c H_{d-f},$$
$$C_6 (CO_2 H)_a H_{b,c} (OH)_d H_{e,f}.$$

Wird nun durch Destillation der Kalksalze mit Kalk die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man die Phenole:

$$C_6 H_a (OH)_b H_{c-f}, \quad C_6 H_{a,b} (OH)_c H_{d-f}, \quad C_6 H_{a-c} (OH)_d H_{e,f},$$

die Ladenburg mit dem ersten, d. h. $C_6 (OH)_a H_{b-f}$, identisch fand.

Also führt im Benzol Substitution der resp. Wasserstoffatome a bis d zum selben Produkt, was symbolisch in folgender Weise dargestellt sei:

$$H_a = H_b = H_c = H_d \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

In zweiter Linie stellt sich heraus, daſs in der Benzoësäure noch zwei Wasserstoffatome sind, deren Substitution zum selben Produkt führt.

Nehmen wir z. B. die Oxysäure $C_6 (CO_2 H)_a (OH)_b H_{c-f}$ und verwandeln wir das entsprechende Bromtoluol, $C_6 (CH_3)_a Br_b H_{c-f}$, in Nitrobromtoluol, $C_6 (CH_3)_a Br_b (NO_2) H_3$, so verwandelt sich dies durch Reduktion in ein Amidotoluol, $C_6 (CH_3)_a H_b (NH_2) H_3$, das durch Diazotieren und Behandeln mit Brom in $C_6 (CH_3)_a H_b Br H_3$ übergeführt wird, welches sich dann identisch zeigt mit dem Ausgangsprodukt. In Benzoësäure, $C_6 (CO_2 H)_a H_{b-f}$, ist dem-

nach ein Wasserstoffatom in identischer Stellung mit b, also entweder:

$$H_b = H_c, \quad H_b = H_d, \quad H_b = H_e \text{ oder } H_b = H_f.$$

Die ersten beiden Möglichkeiten fallen jedoch weg, weil die entsprechenden Oxysäuren, die OH in resp. b, c oder d haben, verschieden sind, also bleiben nur die Möglichkeiten:

$$H_b = H_e \text{ oder } H_b = H_f. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In dritter Linie ist nun aber neben H_b noch ein gleiches Wasserstoffatomenpaar in Benzoësäure, wie daraus hervorgeht, dafs die betreffende Oxybenzoësäure, $C_6(CO_2H)_a(OH)_bH_{e-f}$, eine Brombenzoësäure giebt, $C_6(CO_2H)_aBr_bH_{c-f}$, welche zu zwei isomeren Nitrobenzoësäuren, $C_6(CO_2H)_aBr_b(NO_2)H_3$, führt, deren Reduktion dieselbe Amidobenzoësäure, $C_6(CO_2H)_aH_b(NH_2)H_3$, giebt. Also (da wiederum $H_c = H_d$ wegen Verschiedenheit der entsprechenden Oxybenzoësäuren ausgeschlossen ist) entweder:

$$H_c = H_e, \quad H_c = H_f, \quad H_d = H_e, \quad H_d = H_f \text{ oder } H_e = H_f \quad (3)$$

Wird jetzt (2) mit (3) kombiniert unter Berücksichtigung, dafs Gleichheit von b, c und d ausgeschlossen und also z. B. die Kombination $H_b = H_e$ und $H_c = H_e$ in Benzoësäure unzulässig ist, so bleiben als Möglichkeiten nur:

$$H_b = H_e \text{ und } H_c = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$
$$H_b = H_e \quad „ \quad H_d = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$H_b = H_e \quad „ \quad H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$
$$H_b = H_f \quad „ \quad H_c = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$
$$H_b = H_f \quad „ \quad H_d = H_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$
$$H_b = H_f \quad „ \quad H_e = H_f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Diese Wasserstoffatome haben dann im Benzol ebenfalls identische Stellung, wo ohnehin schon:

$$H_a = H_b = H_c = H_d \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und nun führt Kombination von (1) mit jeder der durch (4) bis (9) angegebenen Möglichkeiten zu:

$$H_a = H_b = H_c = H_d = H_e = H_f.$$

b) Die zweite Thatsache, also die Existenz von nur drei Bisubstituten, von Kekulé ebenfalls auf Grund der damals

bekannten Angaben geschlossen, ist im Vorangehenden als notwendige Konsequenz enthalten. Neben den drei verschiedenen Oxybenzoësäuren:

$$C_6(CO_2H)_a(OH)_b H_{c-f}, \quad C_6(CO_2H)_a H_b (OH)_c H_{d-f},$$
$$C_6(CO_2H)_a H_{b,c}(OH)_d H_{e,f}$$

wären noch zwei Isomere denkbar, welche die Hydroxylgruppe resp. an Stelle des Wasserstoffatoms H_e oder H_f hätten. Im obigen wurde jedoch auf die Notwendigkeit einer der sechs unter (4) bis (9) oben angegebenen Kombinationen geschlossen, was die zwei noch möglichen Isomeren hinfällig macht, indem eine der jetzt anzuführenden Gleichheiten in der Benzoësäure $C_6(CO_2H)_a H_{b-f}$ bestehen mufs:

$$H_b = H_e \text{ und } H_e = H_f \quad \ldots \ldots \quad (4)$$
$$H_b = H_e \quad \text{„} \quad H_d = H_f \quad \ldots \ldots \quad (5)$$
$$H_b = H_e = H_f \quad \ldots \ldots \quad (6, 9)$$
$$H_b = H_f \text{ und } H_c = H_e \quad \ldots \ldots \quad (7)$$
$$H_b = H_f \quad \text{„} \quad H_d = H_e \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

c) Die dritte Thatsache, also die Unspaltbarkeit der Benzolsubstitutionsprodukte in entgegengesetzt optisch-aktive Isomere, insoweit nicht die substituierenden Gruppen unsymmetrisch sind (was wenigstens für die Trisubstitute direkt erwiesen ist), verlangt, dafs auch in Verbindungen des Typus C_6 (*abcdef*), also etwa Pentasubstitute mit verschiedenen substituierenden Gruppen:

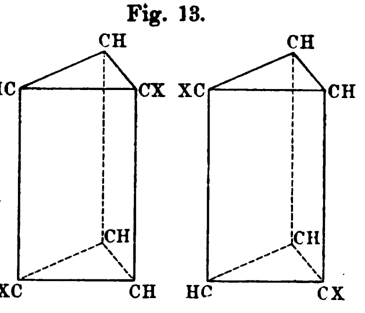
$$C_6 H X_1 X_2 X_3 X_4 X_5$$

eine symmetrische Konstitution vorliegt, da eine unsymmetrische die Notwendigkeit eines nicht identischen Spiegelbildes mit sich bringt und so zwei Isomere zu erwarten wären, die nach späteren Erörterungen sich durch entgegengesetzte Drehung des polarisierten Lichtes, das ist durch sogen. optische Aktivität unterscheiden würden.

Dieser Thatsache wird nur Genüge geleistet, falls das Benzol eine Symmetrieebene besitzt, in der sämtliche Wasserstoffatome liegen, mit anderen Worten, sämtliche Wasserstoffatome sind in einer Ebene befindlich, in Bezug auf welche die Kohlenstoffatome symmetrisch angeordnet sind.

Die vorgeschlagenen räumlichen Gruppierungen der Wasserstoffatome sind also auszuschliefsen. Bei der Ladenburgschen Prismenformel z. B. würde schon in den Bisubstituten $C_6H_4X_2$ eine Spaltung in optischen Antipoden zu erwarten sein, indem die beiden Symbole in Fig. 13 nicht symmetrischen, also nicht identischen Spiegelbildern entsprechen; bei Annahme des regulären Oktaëders, mit den Wasserstoffatomen in den sechs Eckpunkten, kommt man in dieser Hinsicht etwas weiter; jedoch wäre auch dann in den Trisubstituten Spaltbarkeit zu erwarten.

Fig. 13.



Wie die Wasserstoffatome in der Ebene angeordnet sind, ergiebt sich zum Teil aus dem ersten Princip, dafs nur ein einziges Monosubstitut besteht, wonach also sämtliche Wasserstoffatome einander entsprechend gelagert sein müssen. Zwei Möglichkeiten liegen dann nur vor:

```
        H H                 H H
        1 2                 1 2
   H6        3H    und  H6      3H
      5    4                5 4
      H    H                H H
```

Die zweite ist die Anordnung in den Eckpunkten des regelmäfsigen Sechsecks; die erste in denjenigen eines Sechsecks, das abwechselnd drei gröfsere (2.3, 4.5, 6.1) und drei kleinere (1.2, 3.4, 5.6) Kanten hat und sehr an Kekulés Symbol mit abwechselnder doppelter und einfacher Bindung erinnert.

Der zweite Satz, vom Vorhandensein dreier Bisubstitute $C_6H_4X_2$, erlaubt jetzt die Wahl, indem nur die zweite obige Möglichkeit, also das regelmäfsige Sechseck, dieser Anforderung von drei Isomeren genügt:

```
  X X           X H              X H
 H    H,       H    X    und    H    H,
  H H           H H              H X
```

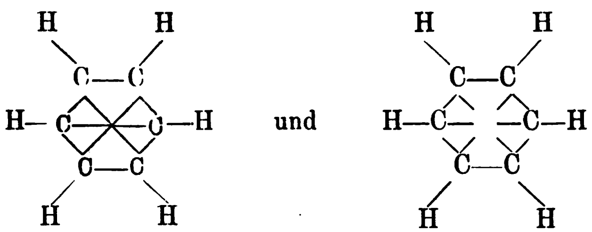
welche resp. als 1.2 (ortho), 1.3 (meta) und 1.4 (para) unterschieden werden, während 1.5 = 1.3 und 1.6 = 1.2 ist. Beim

nicht regelmäſsigen Sechseck dagegen stöſst man auf vier Bisubstitute, indem zwar 1.5 = 1.3, aber nicht 1.6 = 1.2 ist.

Die Lage der Kohlenstoffatome ist noch eine ziemlich freie, nur dadurch beschränkt, daſs sie die Symmetrie des Ganzen in Bezug auf die Ebene, in der die Wasserstoffatome liegen, sowie die identische Stellung der Wasserstoffatome unverletzt lassen muſs, während die Zahl der isomeren Bisubstitute drei bleibt. Eine Gruppierung im Sinne der Benzolformel:

```
      H     H
       C   C
   H C       C H
       C   C
      H     H
```

genügt dieser Bedingung vollständig, wie jede andere, welche die Kohlenstoffatome im regelmäſsigen Sechseck enthält, gelegen in der Ebene der Wasserstoffatome mit demselben Mittelpunkte und dementsprechend angeordnet wie oben oder in Zwischenstellung, also um 30° gedreht. Obiges Schema läſst sich, ohne Verletzung der Grundlage, mit der Valenzlehre in Einklang bringen im Sinne der Schemata:



von resp. Claus und Armstrong-Baeyer (sogen. centrische Formel), in welch letzterem Falle angenommen wird, daſs die vierten Valenzen des Kohlenstoffs sich nicht einzeln gegen einander absättigen, sondern sich in ihrer Gesamtheit paralysieren.

2. Ortsbestimmung bei den Benzolderivaten.

Nachdem die Konstitution des Benzols insoweit festgestellt war, daſs eine Erklärung vom Auftreten nur eines Isomeren bei Monosubstituten, dagegen von drei bei Bisubstituten gegeben war, handelte es sich um die Frage, welche der drei möglichen

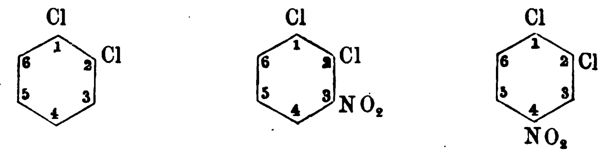
Konstitutionen 1.2 (ortho), 1.3 (meta), 1.4 (para) einem bestimmten Bisubstitutionsprodukte beizulegen sei. Dies ist die Aufgabe der sogen. absoluten Ortsbestimmung. Kekulé erachtete die Antwort nur zum Teil für möglich, indem nach seinen Ansichten der Versuch sich zu beschränken hatte auf die Zusammengehörigkeit oder Nichtzusammengehörigkeit zweier Bisubstituenten. Welches Bichlorbenzol, z. B. eins der drei Bioxybenzole, etwa Hydrochinon an die Seite zu stellen war, d. h. gleich konstituiert ist, ergiebt sich z. B. bei Umwandlung von Hydrochinon in Bichlorbenzol vermittelst PCl_5 nach:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl,$$

unter Vorsichtsmaſsregeln, die eine intramolekulare Verschiebung (S. 79) möglichst ausschlieſsen. Das war also eine sog. relative Ortsbestimmung.

Die weitere Aufgabe der absoluten Ortsbestimmung ist nun aber festzustellen, ob den beiden oder vielmehr der Gruppe von zusammengehörigen Bisubstituten etwa die Konstitution 1.2 entspricht oder eine andere.

Die entscheidende Antwort brachte hier Körner unter Anwendung der Methode, welche sich auf die Zahl der isomeren Derivate bezieht. Er betonte, daſs ein Bisubstitut, z. B. $C_6H_4Cl_2$(1.2), bei Einführung einer dritten Gruppe, etwa NO_2, zu zwei Möglichkeiten führt, resp. 1.2.3 und 1.2.4, wie aus nachfolgenden Symbolen erhellt:



während 1.2.5 = 1.2.4 und 1.2.6 = 1.2.3 ist. Bei $C_6H_4Cl_2$(1.3) ist diese Zahl von isomeren Trisubstituten drei, resp. 1.3.2, 1.3.4 und 1.3.5. Bei $C_6H_4Cl_2$ (1.4) liegt dagegen nur eine Möglichkeit vor, da 1.4.2 = 1.4.3 = 1.4.5 = 1.4.6 ist.

Die Anwendung dieser Principien unter Benutzung eines umfassenden Thatsachenmaterials brachte eine völlig einwandsfreie und auch in Hinsicht auf die Constitutionsbestimmung der

Benzolderivate durch Bildung aus und Umwandlung in Fettkörper befriedigende Lösung des betreffenden Problems.

B. Bestimmung der räumlichen Entfernung im Molekül.

Die verschiedenen im selben Molekül vorhandenen Atome oder Gruppen können auf einander Wirkungen ausüben, deren Äufserung eine Andeutung über die resp. Entfernung geben kann. In zwei Richtungen kann diese Wirkung zu Tage treten. Zunächst kann dieselbe eine Umwandlung herbeiführen, welche durch Wechselwirkung und teilweises Austreten der beiden Gruppen bedingt ist; dann aber kann auch der Charakter der einen Gruppe eine Änderung erleiden, die sich öfters messend verfolgen läfst.

1. Gegenseitige Einwirkung von verschiedenen Gruppen.

Eine auf organischem Gebiete sehr oft vorkommende Wechselwirkung zweier Gruppen, die hier deshalb als Beispiel angeführt sei, ist das Zusammenfallen von zwei Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt nach dem Schema:

$$X(OH)_2 = XO + H_2O.$$

Vieles deutet darauf hin, dafs örtliche Entfernungen bei dieser Verwandlung eine Rolle spielen, und zwar bei organischen Verbindungen zunächst die Thatsache, dafs beim Gebundensein dieser beiden Hydroxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom ein der obigen Gleichung entsprechender Zerfall sofort eintritt, oder vielmehr dafs Körper, welche eine Gruppe $C(OH)_2$ enthalten, nur ausnahmsweise existenzfähig sind. Chloralhydrat, vielleicht entsprechend der Formel $CCl_3C(OH)_2H$ zusammengesetzt, scheint eine der wenigen derartigen Verbindungen zu sein, während z. B. die Versuche, einen entsprechenden Körper $CH_3C(OH)_2H$ zu erhalten, zur Bildung von Aldehyd, CH_3COH, unter Wasseraustritt führen. Verbindungen dagegen, die eine Gruppe $C(OH)C(OH)$ enthalten, wie Äthylenglykol, $CH_2(OH)CH_2(OH)$, sind meistens sehr stabil. Gleichzeitig sei jedoch hervor-

gehoben, und das erschwert eben die rationelle Ausnutzung des Prinzipes, dafs, wie schon aus dem Chloralhydrat erhellt, nicht nur örtliche Entfernung, sondern auch anderweitige Einflüsse bei Wasserbildung aus zwei Hydroxylgruppen mitwirken[1]).

Es sei demnach ein interessanter Fall auf aromatischem Gebiete hinzugefügt, in dem die betreffende Methode eine direkte und bewährte Konstitutionsbestimmung ermöglichte. Die drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, haben die resp. Konfiguration:

```
       H       H                         H       H
        C     C                           C     C
          5  6                              5  6
   HC4          1CCO(OH),         HC4          1CCO(OH),
          3  2                              3  2
        C     C                           C     C
       H       CO(OH)                     C       H
                                     (HO)O

                        H       H
                         C     C
                           5  6
          und  (HO)OCC4          1CCO(OH).
                           3  2
                         C     C
                        H       H
```

Nun tritt nur bei der einen, der Phtalsäure, unter Bildung des Anhydrids, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}O$, leicht Wasser aus; dieselbe wurde eben deshalb und mit Recht als Orthophtalsäure (1.2) angesprochen, während die anderen Formeln der Isophtalsäure (1.3) und der Terephtalsäure (1.4) zugeteilt wurden; dort sind auch eben die Hydroxyl enthaltenden Carboxylgruppen OCOH in voneinander entfernter Lage.

Wir können hinzufügen, dafs im allgemeinen eine derartige Kondensation, das ist innere Anhydridbildung unter Wasseraustritt, bei den Orthoderivaten (1.2) am leichtesten erfolgt.

2. Gegenseitige Beeinflussung von verschiedenen Gruppen.

Die gegenseitige Wirkung von zwei Gruppen in einem Molekül kann sich also darin äufsern, dafs ein Zusammentreten derselben

---

[1]) Siehe u. A. Geschwindigkeitsbestimmung bei Umwandlung von Chlorhydrinen. Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 356.

unter chemischer Reaktion zu Stande kommt; sie kann jedoch auch, weniger weit schreitend, dahin gehen, dafs der Charakter, welcher eine der beiden Gruppen dem Körper ertheilt, unter Einflufs der zweiten Gruppe geändert wird. Nehmen wir den Säurecharakter, den die Carboxylgruppe CO_2H mit sich bringt; derselbe kann aus derartigen Gründen verstärkt oder abgeschwächt werden. Da für diesen Säurecharakter in Ostwalds Dissociationskonstante ein leicht zugängliches Mafs gefunden wurde, ist gerade auf diesem Gebiete von genanntem Autor[1]) das betreffende Princip zur Konstitutionsbestimmung geprüft. Diese Dissociationskonstante (K), welche das Gleichgewicht zwischen ungespaltener Säure und Ionen, nach dem Symbol

$$ZH \rightleftarrows (\bar{Z}) + (\overset{+}{H})$$

beherrscht und also in folgender Beziehung zur Konzentration von ungespaltener Säure (C_s) und Ionen (C_j) steht (siehe Heft 1, S. 113):

$$K = \frac{C_j^2}{C_s}$$

läfst sich bekanntlich aus der Leitfähigkeit leicht ermitteln, indem der in Ionen gespaltene Anteil sich zur Gesamtkonzentration verhält, wie die molekulare Leitfähigkeit (μ) bei der betreffenden Konzentration zu derem Maximalwert μ_∞, also:

$$C_j : (C_j + C_s = C) = \mu : \mu_\infty,$$

woraus demnach bei gegebener Konzentration C_j, C_s und somit auch K berechenbar sind:

$$K = \frac{C_j^2}{C_s} = \frac{C^2\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^2}{C\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)},$$

wo α den in Ionen gespaltenen Anteil darstellt.

Nicht nur wegen der leichten Bestimmbarkeit, sondern auch infolge des starken Auseinandergehens bieten diese K-Werte ein geeignetes Merkmal zur Beurteilung der in Rede stehen-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 418.

den Einflüsse. Als Beispiel den säureverstärkenden Einfluſs des Chlors wählend, zeigt sich bei 25° bei:

Essigsäure, CH_3CO_2H	$100\,K =$	0,0018
Monochloressigsäure, CH_2ClCO_2H . .	$100\,K =$	0,152
Dichloressigsäure, $CHCl_2CO_2H$, . . .	$100\,K =$	5,14
Trichloressigsäure, CCl_3CO_2H	$100\,K =$	121

und bei der Croton- und Isocrotonsäure, Isomeren der Formel $CH_3CHCHCO_2H$, zeigt sich, wie erwartet, daſs Chlor in der Nähe den Wert von K stärker erhöht als entfernt gebundenes Chlor; sämtliche Angaben beziehen sich wieder auf 25°:

	Crotonsäure	Isocrotonsäure
	$100\,K = 0{,}00204$	$100\,K = 0{,}0036$
α-Chlorderivat ($CH_3CHCClCO_2H$)	„ $= 0{,}072$	„ $= 0{,}158$
β-Chlorderivat ($CH_3CClCHCO_2H$)	„ $= 0{,}0144$	„ $= 0{,}0095$

Indem hiermit die Andeutung der Möglichkeit einer Bestimmung der gegenseitigen Entfernung im Molekül gegeben ist, seien doch die bis jetzt bestehenden Einschränkungen hervorgehoben.

Von theoretischer Seite ist zu berücksichtigen, daſs wohl selten eine Wirkung im Molekül, bei der ungleichmäſsigen Substanzverteilung darin, sich in allen Richtungen gleichmäſsig fortpflanzt.

Von experimenteller Seite ist darauf hinzuweisen, daſs je nach der beeinflussenden Gruppe das eine Mal die Meta-, das andere Mal die Parastellung einer geringeren Entfernung entsprechen würde. Stellen wir dazu einige Ortho- (1.2), Meta- (1.3) und Paraderivate (1.4) der Benzolreihe zusammen[1]:

	Chlorderivate	Nitroderivate			Oxyderivate
	Benzoësäure	Benzoësäure	Phenol	Anilin	Benzoësäure
	$100\,K = 0{,}006$	0,006	—	$0{,}0_7 5$	0,006
(1.2)	„ $= 0{,}132$	0,616	$0{,}0_4 43$	$0{,}0_{11} 1$	0,102
(1.3)	„ $= 0{,}0155$	0,0345	$0{,}0_5 89$	$0{,}0_9 4$	0,0087
(1.4)	„ $= 0{,}0093$	0,0396	$0{,}0_4 12$	0,	0,00286

In der Orthostellung (1.2) übt also der Substituent immer den gröſsten Einfluſs aus; Benzoësäure wird durch das Chlor und

[1]) Loewenherz, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 385.

die Nitrogruppe am meisten verstärkt, während letztere den Säurecharakter des Phenols und den Basencharakter des Anilins resp. am meisten hebt und herabdrückt. Vergleich von Meta- (1 . 3) und Paraderivat (1.4) führt jedoch zu verschiedenem Resultat, indem das Chlor in der Metastellung, jedoch die Nitrogruppe in der Parastellung am stärksten eingreift. Die Oxyderivate scheinen sich wie die Chlorderivate zu verhalten, nur tritt dort in der Parastellung eine Abnahme des Säurecharakters auf, während derselbe in Meta- und Orthostellung gehoben wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche mit der Dissociationskonstante öfters auch anderweitig zusammenhängt, jedoch im allgemeinen nicht so leicht zu bestimmen ist, zeigt dieselbe Eigentümlichkeit und so sei hier für einige Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante k (Heft 1, S. 187) angegeben[1]):

	Vereinigung von Bromallyl mit Methylanilin (Toluidin)	Chloranilin	Brommethyl mit Methylanilin
(1.2)	$k = 54$	$k = 9$	$k = 13$
(1.3)	$k = 445$	$k = 23$	$k = 86$
(1.4)	$k = 96$	$k = 34$	$k = 52$
	Anilin ($k = 68$)		Anilin ($k = 24$)

Beim Chlorderivat ist also auch hier die Sachlage am einfachsten: die Geschwindigkeit, 68 beim Anilin, wird herabgedrückt, und zwar am meisten durch Chlor in der Orthostellung, auf 9, dann kommen Meta- und Paratoluidin mit resp. 23 und 34.

C. Die Stereochemie.

Als die Konstitutionsformel, die nur der Bindungsweise von den Atomen im Molekül Rechnung trägt, zur Erklärung der Isomerieverhältnisse nicht mehr ausreichte, mufste zu einem neuen Erklärungsversuch geschritten werden. Schon in der von Pasteur 1853 entdeckten Linksweinsäure:

$$CO_2HCH(OH)CH(OH)CO_2H,$$

lag ein derartiger Fall vor, wurde jedoch bei dem damaligen Stande der Strukturlehre nicht als solcher erkannt. Erst Wislicenus sprach sich in 1873, veranlafst durch die Entdeckung

[1]) Menschutkin, Berl. Ber. 30, 2966; 31, 1423.

der isomeren aktiven Äthylidenmilchsäure, $CH_3CH(OH)CO_2H$, ganz bestimmt dahin aus, dafs die gewöhnlichen Konstitutionsformeln zur Erklärung dieser Isomerie nicht ausreichen.

Eine Entwickelung der Strukturlehre war nunmehr notwendig und von den drei Möglichkeiten, dafs die Valenzen des Kohlenstoffs ungleichwertig sind, dafs Bewegungen der Atome zu berücksichtigen sind, dafs die räumliche Lage dieser Atome eine Rolle spiele, wufste bekanntlich letztere sich geltend zu machen[1]).

Die Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen ist zur Erklärung ungeeignet, weil bei deren Annahme schon die einfachsten Derivate des Typus $C(X)_3Y$, z. B. Chlormethyl, H_3CCl, eine Isomerieerscheinung aufweisen müfsten. Wichtig ist, dafs Henry[2]) in dieser Beziehung einen systematischen Versuch durchführte, indem er Nitromethan, $H_3C(NO_2)$, auf vier verschiedenen Wegen darstellte, von denen jeder geeignet war, die Nitrogruppe an Stelle eines anderen Wasserstoffatoms zu bringen. Werden also die vier Wasserstoffatome durch Indices *a*, *b*, *c* und *d* unterschieden, so wurden dargestellt:

$$C(NO_2)_a H_{b,c,d}, \quad CH_a(NO_2)_b H_{c,d}, \quad CH_{a,b}(NO_2)_c H_d$$
$$\text{und } CH_{a,b,c}(NO_2)_d$$

die sich alle identisch zeigten.

Ausgangsmaterial dabei war Jodmethyl, etwa $CJ_aH_{b,c,d}$, welches direkt mit NO_2Ag in $C(NO_2)_aH_{b,c,d}$ übergeführt wurde, während ein anderer Teil mit NCK in das Nitril der Essigsäure, $C(CN)_aH_{b,c,d}$, dann in Essigsäure selbst, $C(CO_2H)_aH_{b,c,d}$, verwandelt wird. Bei deren Chlorirung zu etwa $C(CO_2H)_aCl_bH_{c,d}$ und Behandlung mit NO_2Ag liefert die wohl vorübergehend gebildete Nitroessigsäure, $C(CO_2H)_a(NO_2)_bH_{c,d}$, das zweite Nitromethan, $CH_a(NO_2)_bH_{c,d}$. Ein anderer Teil der Chloressigsäure wird dann in Malonsäure umgewandelt, dieselbe chlorirt etwa zu $C(CO_2H)_{a,b}Cl_cH_d$ und mit NO_2Ag in das dritte Nitromethan, $CH_{a,b}(NO_2)_cH_d$, verwandelt. Nochmalige Einführung einer Carboxylgruppe, Chlorierung und Nitrierung liefert dann das vierte

[1]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 553.

Nitromethan, $CH_{a,b,c}(NO_2)_d$. Die vier so erhaltenen Nitromethane zeigten sich, wie erwähnt, identisch.

Auch die etwaige Erklärung der nicht ins Bereich der Strukturlehre fallenden Isomerien durch Differenz in Atombewegung sei kurz erörtert. Ihr mögliches Zutreffen für den Fall der Weinsäure und Milchsäure wurde von Berthelot[1]) betont. Der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg, da eine scharfe Formulierung fehlte. Zu beachten ist überdies, daſs sämtliche, auf Atombewegung zurückgreifende Erklärungsversuche die Schluſsfolgerung in sich tragen, daſs beim absoluten Nullpunkte die zu erklärende Erscheinung zum Verschwinden kommen muſs, denn dort hört eben Atom- und Molekularbewegung auf. Temperaturabnahme würde also bei durch verschiedene Atombewegung veranlaſster Isomerie einen allmählichen Ausgleich der Differenzen herbeiführen und davon zeigen die erwähnten Isomeren nicht die leiseste Andeutung.

Die dritte Möglichkeit, Isomerie durch verschiedene räumliche Lage der Atome, hat sich bekanntlich als zutreffend gezeigt[2]) und so zur Entwickelung der Stereochemie geführt. Wir wollen dieselbe in den folgenden Hauptabschnitten vorführen:

1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.
2. Die einfache Kohlenstoffbindung und Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.
3. Die Doppel- und Ringbindung.
4. Die Stereochemie anderer Elemente.

1. Das asymmetrische Kohlenstoffatom und die Spaltung in optischen Antipoden.

Die Stereochemie gründet sich auf das S. 83 angeführte Princip der Konfigurationsbestimmung vermittelst der Anzahl isomerer Substitutionsprodukte und hat sich durch Anwendung

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. 1875. — [2]) Walden, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483.

der S. 90 mitgeteilten Bestimmungsweisen von räumlichen Entfernungen im Molekül zu stützen und zu erweitern gesucht. Die Thatsache ist, dafs bei Methanderivaten des Typus:

$$C R_1 R_2 R_3 R_4,$$

in dem also der Kohlenstoff an vier verschiedene Gruppen oder Atome gebunden auftritt, wie z. B. in der oben erwähnten Milchsäure:

$$C(CH_3)H(OH)CO_2H$$

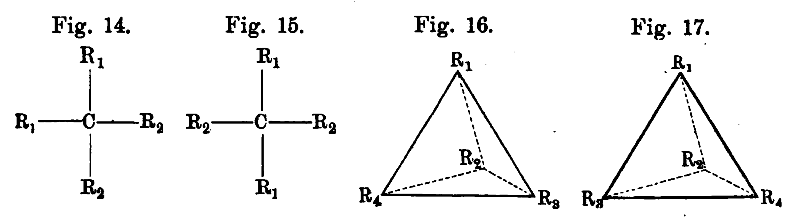
regelmäfsig zwei (entgegengesetzt optisch-aktive) Isomere auftreten. Die Verschiedenheit der betreffenden Gruppen oder Atome ist dabei wesentlich, denn beim Ersatz z. B. der obigen Hydroxylgruppe durch Wasserstoff führen beide isomere Milchsäuren zur selben (optisch-inaktiven) Propionsäure:

$$C(CH_3)H_2(CO_2H).$$

Eine Konfiguration des Methans, wie sie Fig. 14 und 15 darstellt, mit den vier in einer Ebene liegenden und regelmäfsig verteilten Gruppen R würde diesen Thatsachen nicht entsprechen, da dann auch schon der Typus

$$C(R_1)_2(R_2)_2$$

mit zwei gleichen Gruppen R_1 und R_2 zu einer Isomerie führen müfste, die der Differenz von Fig. 14 und 15 entspricht. Die Anordnung dagegen in den Eckpunkten eines regulären Tetraeders



schliefst Isomeriemöglichkeit in diesem und in anderen Fällen aus und verlangt dieselbe nur, falls sämtliche vier Gruppen verschieden sind, was der Differenz der Fig. 16 und 17 entspricht, welche schon bei Gleichheit von R_3 und R_4 offenbar hinfällig wird. Nicht nur das Auftreten und Nichtauftreten von Isomerie stimmen mit dieser Grundauffassung überein, sondern auch die Art der betreffenden Isomerieerscheinung. Bei gewöhnlicher Isomerie, wie

z. B. bei $C_6H_4Cl_2$ (1.2) und (1.3) ist in jeder Hinsicht Differenz, in Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, specifischem Gewicht und auch in chemischem Verhalten. Die beiden isomeren Milchsäuren dagegen zeigen fast in jeder Hinsicht, wie auch in den bezeichneten Eigenschaften Übereinstimmung, wie es der vollständigen Gleichheit der inneren Dimensionen entspricht. Differenz tritt nur auf in Bezug auf Eigenschaften, die eine, zwei unsymmetrischen Spiegelbildern entsprechende Differenz aufweisen können, wie auch Fig. 16 und 17 unsymmetrische Spiegelbilder sind.

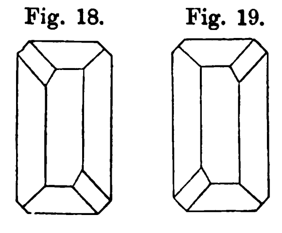
Die im Vordergrunde stehende Verschiedenheit ist die in der optischen Aktivität in gelöstem oder flüssigem Zustande; sie zeigt sich in einer entgegengesetzten (gleich grofsen) Drehung des polarisierten Lichtes, und jede einen, an vier verschiedene Atome oder Gruppen gebundenen Kohlenstoff, sogen. asymmetrischen Kohlenstoff enthaltende Verbindung tritt in diesen zwei entgegengesetzt aktiven, sogen. optischen Antipoden auf. Der einfachste, als Beispiel dieses Verhaltens dargestellte Körper ist bis jetzt die Chlorbromfluoressigsäure [1]):

$$CClBrFCO_2H,$$

welche in den zwei Antipoden erhalten wurde, und aus der voraussichtlich in kurzem unter Kohlensäureabspaltung die isomeren Chlorbromfluormethane sich erhalten lassen werden:

$$CClBrFH.$$

Eine zweite Differenz zeigen die beiden in Rede stehenden Isomeren in Bezug auf deren Krystallform. Dieselbe drückt sich im Auftreten zweier durch Hemiëdrie bedingter sog. enantiomorpher Gestalten aus, wie es die Fig. 18 und 19 für Links- und Rechts-Ammoniumbimalat zeigten. Beide Formen sind, wie die obigen, die Isomerie darstellenden Atomgruppierungen, Fig. 16 und 17, unsymmetrische, nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder.


Fig. 18. Fig. 19.

Die andererseits bestehende Übereinstimmung der beiden

[1]) Swartz, Bull. de l'Acad. de Belg. [3] 31, 28.

Antipoden bedingt, falls ein Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff im Laboratorium dargestellt wird, die Notwendigkeit der Trennung. Beim Ausgehen namentlich von einem inaktiven, symmetrischen Körper, wie:

$$CR_1R_2(R_3)_2,$$

wird bei Eintritt der vierten verschiedenen Gruppe, etwa R_4, an Stelle von R_3, jede der beiden R_3-Gruppen, als symmetrisch im Molekül enthalten, mit gleicher Leichtigkeit ersetzt werden, und so entsteht eine inaktive Mischung der beiden Isomeren, $CR_1R_2R_3R_4$, in gleichen Mengen, in der die Bestandteile noch zu trennen sind. Bekanntlich liegen dagegen im Organismus die Antipoden schon einzeln vor und ist z. B. die aus Trauben erhaltene Weinsäure ohne weiteres die aktive, rechtsdrehende Modifikation.

Die in Rede stehenden, zur Trennung geeigneten sog. Spaltmethoden lassen sich folgendermafsen gruppieren:

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α. Die sog. spontane Spaltung.

β. Die Spaltung vermittelst aktiver Verbindungen.

b. Die auf chemischem Verhalten beruhenden Spaltmethoden, vermittelst Enzymen und Organismen.

a. Die auf Löslichkeitsverhalten beruhenden Spaltmethoden.

α) Die spontane Spaltung. Die Spaltung der optischen Antipoden wird zunächst durch deren in fast jeder Hinsicht gleiches Verhalten, speciell durch die gleiche Löslichkeit, erschwert; überdies treten meistens die betreffenden Isomeren noch zu einer Verbindung, einem sog. Racemkörper zusammen, wie im klassischen Beispiele der ausfallenden Traubensäure beim Zusammengiefsen von konzentrierten Lösungen der beiden entgegengesetzt aktiven Weinsäuren.

Die von Pasteur entdeckte Thatsache, dafs nicht immer ein derartig gebundenes Austreten stattfindet, sondern z. B. aus der Lösung von Natriumammoniumsalz der Traubensäure Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat nebeneinander krystallisieren, führte bekanntlich zur ersten thatsächlichen Spaltung. Diese

Erscheinung hat seitdem ein gewisses allgemeines, naturphilosophisches Interesse erhalten. Pasteur, der für die Meinung eintrat, dafs optisch aktive Verbindungen nur durch Vermittelung des Lebens erhaltbar seien, vermutete in dieser sog. spontanen Spaltung den Einflufs atmosphärischer, organisierter Keime. Wyrouboff trat ihm in dieser Hinsicht entgegen und seitdem hat sich herausgestellt, dafs die betreffende Spaltung ihre mechanische Erklärung dahin findet, dafs sie regelmäfsig auftritt, falls die Mischung der optischen Antipoden weniger löslich ist als der Racemkörper. Diese Erscheinung ist von der Temperatur abhängig und tritt bei einigen Körpern nur unter bestimmten Temperaturverhältnissen auf, wie aus nachfolgender, mehr detaillierter Beschreibung von bestimmten Fällen hervorgeht.

Schon Städel fand, dafs dieselbe Lösung, welche in Pasteurs Händen die beiden Natriumammoniumtartrate lieferte, ihm nur ein Natriumammoniumracemat erzeugte, das dann von Scacchi eingehender untersucht wurde, während Wyrouboff fand, dafs das jeweilige Entstehen des einen oder des anderen aus der Lösung eine Temperaturfrage ist, derart, dafs beim Vorbeugen von Übersättigung unterhalb 28° das Tartratgemisch, oberhalb das Racemat auftritt. Van't Hoff und van Deventer[1]) wiesen dann nach, dafs es sich hier um eine Umwandlungserscheinung (Heft 1, S. 16) handelt. Wie beim Glaubersalz die jeweilige Ausscheidung von Hydrat ($SO_4Na_2 . 10 H_2O$) und Anhydrid, je nachdem unterhalb oder oberhalb 33° gearbeitet wird, in Verbindung steht mit einer bei 33° sich vollziehenden Umwandlung des Salzes nach der Gleichung:

$$SO_4Na_2 . 10 H_2O = SO_4Na_2 + H_2O,$$

so hängt auch die jeweilige Ausscheidung von Tartratgemisch und Racemat mit einer bei 28° stattfindenden Umwandlung zusammen nach der Gleichung:

$$\curvearrowleft C_4H_4O_6NaNH_4 . 4 H_2O + \curvearrowright C_4H_4O_6NaNH_4 . 4 H_2O = (C_4H_4O_6NaNH_4)_2 2 H_2O + 6 H_2O.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; van't Hoff, Goldschmidt, Jorissen, ibid. 17, 49.

Beide Erscheinungen lassen sich sogar auf demselben Wege ermitteln. Die Umwandlung des Glaubersalzes zeigt sich als ein Schmelzpunkt und kann entweder als die Temperatur, bei der dieses Salz schmilzt, oder als diejenige, bei der eine Mischung von Natriumsulfatanhydrid und Wasser erstarrt, ermittelt werden. Der Apparat von Beckmann zur genauen Schmelzpunktsbestimmung eignet sich gerade für diesen Fall vorzüglich.

Dasselbe läfst sich bei der Racematspaltung und Bildung durchführen und so wurde z. B. die Temperatur (40°) bestimmt, bei der das Rubidiumracemat in die optischen Antipoden zerfällt [1]).

Da jedoch zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf diesem Wege ziemlich viel Material notwendig ist, wird das in Heft 1, S. 17 beschriebene dilatometrische Verfahren öfters vorzuziehen sein, bei der die die Umwandlung begleitende Volumänderung das Merkmal bietet. Ein mit Tartratgemisch angefülltes Dilatometer zeigte z. B. als Merkmal der Umwandlung von Natriumammoniumtartratgemisch in Racemat folgende Höhe am Niveau der Füllflüssigkeit:

16,7°	350 mm	
		16 pro 1°
26,7°	510 „	
		162 „ 1°
27,7°	672 „	
		14 „ 1°.
31,7°	727 „	

Die Umwandlung hat sich also zwischen 26,7° und 27,7° vollzogen unter einer Volumzunahme, die sich in 162 — 15 = 147 mm Ansteigen des Flüssigkeitsniveaus zeigt.

Wie beim Glaubersalz, hängt auch bei der Racematspaltung die Umwandlungserscheinung mit einer Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve zusammen. Dieselbe weist bekanntlich bei Glaubersalz unweit 33° einen Knick auf, was damit zusammenhängt, dafs bei dieser Temperatur sich zwei Löslichkeitskurven schneiden, deren eine sich auf das Hydrat, die andere auf das Anhydrid bezieht (Heft 1, S. 61). Folgende von Löwel erhaltene Daten mögen dies erläutern; sie geben das Gewicht des anhydrischen Natriumsulfats an, welches sich in der gesättigten Lösung neben 100 Thln. Wasser vorfindet:

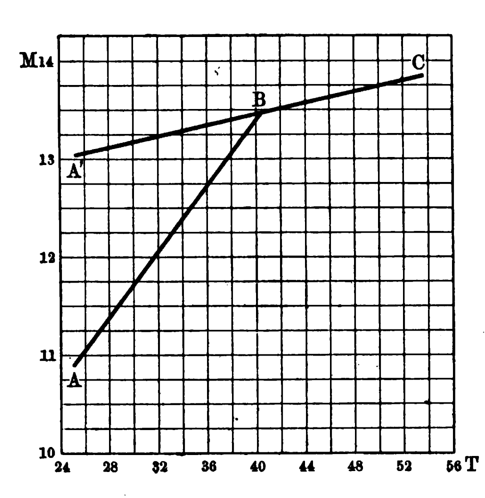
---

[1]) van't Hoff, Müller, Berl. Ber. 31, 2206.

Sättigung an	31,84°	32,65°	34°
$Na_2SO_4 . 10 H_2O$	40	(49,78)	55
Na_2SO_4	49,91	(49,78)	49,56

Die Zahlen zeigen, dafs unterhalb 32,65° die an Anhydrid gesättigte Lösung übersättigt ist in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10 H_2O$; offenbar handelt es sich da um die bekannten übersättigten Glaubersalzlösungen. Oberhalb 32,65° ist die Sachlage umgekehrt und die an Hydrat gesättigte Lösung die konzentriertere. Beides entspricht dem jeweiligen sich Umwandeln im einen oder anderen Sinne.

Fig. 20.



Vollständig dasselbe Bild zeigt sich bei Tartratgemisch und Racemat. Neben 100 Mol. H_2O waren, in Molekülen $C_4H_4O_6NaNH_4$ ausgedrückt:

Sättigung an	16,7°	27°
Tartratgemisch	2,43	3,86
Racemat . . .	3,19	3,86

Nur läfst sich die Löslichkeitskurve nach oben nicht verfolgen, weil eine zweite Umwandlung in Natrium- und Ammoniumracemat eintritt. Besser eignete sich also das Rubidiumracemat, das bei 40° eine entsprechende Umwandlung zeigt. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, ausgedrückt in Mol. $C_4H_4O_6Rb_2$ auf 100 Mol. Wasser:

Sättigung an	25°	35°	40,4°	40,7°	54°	
Tartratgemisch . . .	13,03	—	—	13,46	13,83	(Linie *A'C* Fig. 20)
Racemat	10,91	12,63	13,48	—	—	(„ *AB*, „ „)

Während also ein Vergleich mit der einfachen Umwandlung von verschiedenen Hydraten (wie bei Glaubersalz) evidente Beziehungen zu Tage fördert, ist dennoch eine Differenz ins Auge zu fassen, da bei der Racematspaltung oder -bildung sich nicht

ein einziges Salz in ein anderes verwandelt, sondern ein Salzgemisch (resp. Tartratgemisch) in ein einziges Salz (Racemat) oder umgekehrt. Wird dies mit berücksichtigt, so ist ein Vergleich mit Doppelsalzbildung oder -spaltung heranzuziehen und es sei zunächst das Wesentliche in den Löslichkeitsverhältnissen bei der Umwandlungstemperatur in einem derartigen Falle mitgetheilt. (Siehe auch Heft 1, S. 76.) Wählen wir die Astrakanitbildung, die Bildung also eines Natriummagnesiumsulfats, $(SO_4)_2Na_2Mg . 4H_2O$, aus dessen Bestandteilen $SO_4Na_2 . 10H_2O$ und $SO_4Mg . 7H_2O$, welche nach der Gleichung:

$$SO_4Na_2 . 10H_2O + SO_4Mg . 7H_2O = (SO_4)_2Na_2Mg . 4H_2O + 13H_2O$$

sich bei 22° vollzieht. Auch hier handelt es sich um eine Scheinschmelzung, die sich mit Thermometer oder Dilatometer verfolgen läfst.

In den Löslichkeitsverhältnissen zeigen sich nun aber neue Beziehungen zur Racematbildung. Dieselben kommen darauf hinaus, dafs bei 22° drei Löslichkeitskurven zusammentreffen. Von tiefen Temperaturen aufwärts hat man die an den beiden Sulfaten gesättigte Lösung (1); bei 22° tritt dann die Astrakanitbildung ein und, je nachdem Überschufs von Natrium- oder von Magnesiumsulfat vorliegt, kommt man dann auf die Kurve für Sättigung an Astrakanit und Natriumsulfat (2) oder an Astrakanit und Magnesiumsulfat (3). Schematisch also:

$$Na_2SO_4 . 10H_2O + MgSO_4 . 7H_2O\,(1) \xrightarrow[22^0]{} \begin{cases} (2)\ \text{Astr.} + Na_2SO_4 . 10H_2O \\ (3)\ \text{Astr.} + MgSO_4 . 7H_2O. \end{cases}$$

Entsprechendes ist für die Racematbildung zu erwarten. Für Natriumammoniumsalz z. B. trifft von tiefen Temperaturen aufwärts bis 27° die Sättigungskurve für das Tartratgemisch (1) ein; dann findet bei 27° die Racematbildung statt und falls beide Tartrate in gleicher Menge vorhanden sind, ergiebt sich die frühere Racematkurve. Ist jedoch das eine oder das andere der Tartrate im Überschufs vorhanden, so kommt man im einen Fall auf die Kurve für Sättigung an Racemat und Rechtstartrat (2),

im anderen auf diejenige für Sättigung an Racemat und Linkstartrat (3). Schematisch also:

$$\circlearrowleft\text{-Tartrat} + \circlearrowright\text{-Tartrat (1)} \;\underset{27^0}{-\bullet\!\!<}\; \begin{matrix} \text{(2) Racemat und } \circlearrowleft\text{-Tartrat} \\ \text{(3) Racemat und } \circlearrowright\text{-Tartrat.} \end{matrix}$$

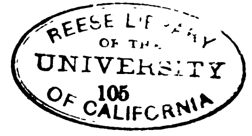
Das Resultat derartiger Löslichkeitsbestimmungen läßt sich am besten durch ein Modell wiedergeben, in dem die resp. Mengen der beiden Salze in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen abgemessen werden, während die Linie, in der diese Ebenen sich schneiden, als Temperaturaxe fungiert. Die Löslichkeitskurven sind dann zwischen den beiden Ebenen liegende Kurven, von denen irgend eine Projektion dargestellt werden kann, wie in Fig. 21.

Als wesentliche Differenz zwischen Doppelsalz und Racematbildung zeigt sich dann die im letzteren Falle obwaltende Symmetrie, welche von der vollkommen gleichen Löslichkeit der optischen Antipoden herrührt, während die beiden ein Doppelsalz bildenden Einzelsalze im allgemeinen eine verschiedene Löslichkeit aufweisen. Die Zahl der zur Darstellung des Modells notwendigen Bestimmungen ist aus diesem Grunde bei der Racematspaltung eine geringere und es genügt, die Versuche mit dem Racemat resp. inaktiven Gemisch und einer der Antipoden durchzuführen. Dies geschah beim Rubidiumracemat. Nur liegt hier die Sache insofern umgekehrt, als beim Vergleich mit der Doppelsalzbildung, das Entstehen des Racemats bei tiefer Temperatur vor sich geht und im Gleichgewichtssymbol:

$$(Rb_2C_4O_6H_4)_2\,4\,H_2O \rightleftarrows \circlearrowleft Rb_2C_4O_6H_4 + \circlearrowright Rb_2C_4O_6H_4 + 4\,H_2O$$

links dem bei tieferer (unterhalb 40,4⁰) Temperatur stabilen Zustande entspricht. Was also im obigen Schema links fiel, die Tartratmischung (1), kommt hier rechts und umgekehrt, die Mischung von Racemat mit den resp. Tartraten (2) und (3) kommt hier links.

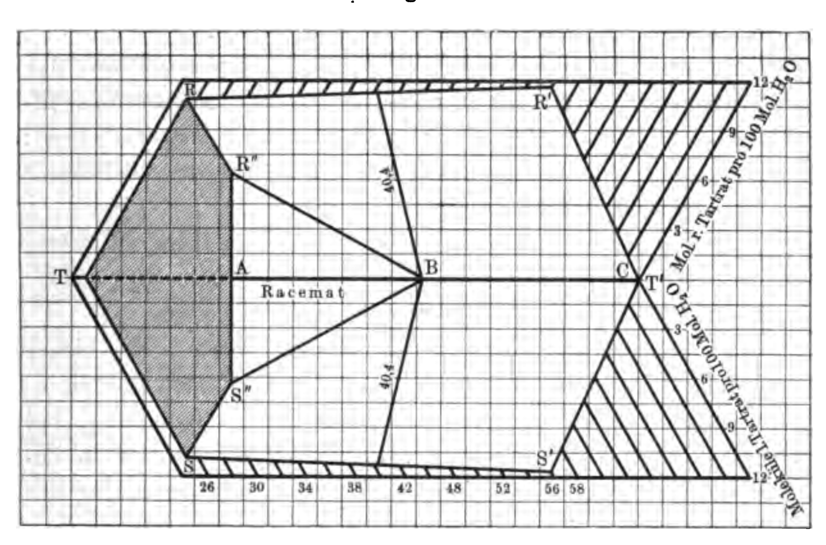
Die Löslichkeitsbestimmungen an der Racemattartratmischung ergaben auf 100 Mol. H_2O, in Mol. $Rb_2C_4O_6H_4$ ausgedrückt:



Temperatur	r-Tartrat	l-Tartrat	$\frac{r-l}{r+l}$[1]
25°	9,15	2,8	0,531
30°	8,46	4,11	0,346
35°	7,8	5,12	0,208
40,4°	6,74	6,74	0

Fig. 21 ist die Projektion eines Modells, das diese Löslichkeitsdaten enthält. T ist die Temperaturaxe, nach oben ist Rechts-, nach unten Linkstartrat abgemessen, und so stellt $R_{II}B$ die eben vorgeführten Daten dar, während AB und BC denjenigen entsprechen, welche auch in Fig. 20 eingezeichnet sind und sich

Fig. 21.



resp. auf Racemat ohne Überschuss vom einen der beiden aktiven Tartrate und auf Tartratgemisch beziehen. Ergänzend ist dann in der Rechtstartratebene die Linie RR', für die Löslichkeit des Rechtstartrats allein gegeben, entsprechend den Daten:

25° . . . . . . 100 H_2O 10,9 $Rb_2C_4H_6O_6$
52,5 . . . . . . 100 H_2O 11,79 $Rb_2C_4H_6O_6$

In derselben Figur konnte jetzt, auf Grund der gleichen Löslichkeit von optischen Antipoden, $S''B$ und SS_I als Ausdruck der

[1]) Das bis Null Konvergieren des relativen Überschusses an einer Antipode ist für das Eintreten der Umwandlungstemperatur sehr charakteristisch.

Sättigung an resp. Racemat und Linkstartrat oder an letzterem allein, beigefügt werden und bei geeigneter Vereinigung der Linien durch Flächen entsteht:

Fläche $RR'CBR''$ Sättigung an Rechtstartrat;
„ $SS'CBS''$ „ „ Linkstartrat;
„ $R''BS''$ „ „ Racemat.

Die Grenzlinien beziehen sich dann je auf Sättigung an zwei Salzen, der Punkt B, wo dieselben zusammentreffen, auf Sättigung an deren drei.

Nach dem vorangehenden lassen sich nun die inaktiven Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff in drei Gruppen einteilen:

1. Diejenigen, wohl die meisten, welche racemisch auftreten, wie Traubensäure, und deren Umwandlungstemperatur von der gewöhnlichen so weit entfernt liegt, dafs die Körper aus inaktiven Lösungen praktisch nur als Racemkörper erscheinen: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend geringere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

2. Andere, wohl die selteneren, welche gespalten auftreten, wie Gulonsäurelakton: Die Racemkörper haben hier eine bedeutend gröfsere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen.

3. Die dritte Kategorie umfafst die seltensten Fälle, bisher nur an Natriumammoniumracemat, Ammoniumbimalat, Rubidium- und Kaliumracemat und an Methylmannosid aufgefunden, bei denen je nach der Temperatur, der oben als 1. oder 2. bezeichnete Fall zutrifft und eine sog. Umwandlungstemperatur das Gebiet der beiden Erscheinungen trennt.

β) **Die Spaltung durch Salzbildung mit aktiven Säuren und Basen.** Eine zur Spaltung sehr geeignete Methode, falls es sich um Basen oder Säuren handelt, besteht in der Anwendung von aktiven, zur Salzbildung geeigneten Körpern. Zuerst wurde diese Methode bei der Traubensäure angewendet, indem Pasteur nach Sättigung mit Cinchonin zunächst das Cinchoninsalz der Linksweinsäure auskrystallisieren sah; dasselbe hat demnach offenbar die geringere, also eine verschiedene Löslichkeit [1]),

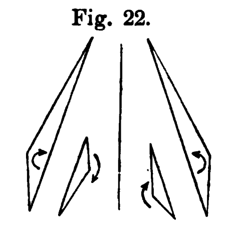
---

[1]) Marckwald, Berl. Ber. 31, 786.

entsprechend dem allgemeinen Satze, daſs, sobald asymmetrische, optische Antipoden mit demselben asymmetrischen, aktiven Körper zusammentreten, ein Ganzes entsteht, das nicht mehr entgegengesetzten Spiegelbildern entspricht, wie es Fig. 22 andeutet:

Die zwei gröſseren Dreiecke entsprechen *l*- und *r*-Weinsäure, die beiden kleineren Cinchonin; die Links- und Rechtskombinationen lassen sich nicht symmetrisch einander gegenüber anordnen, differieren also wie jede anderen gewöhnlichen Isomeren, also auch in der Löslichkeit. Direkte Löslichkeitsbestimmungen wurden in diesem Falle bis jetzt nicht durchgeführt und so steht auch die Frage offen, ob in derartigen Fällen eine Racemie möglich ist mit einer Umwandlungstemperatur in früherem Sinne[1]). Das dann zu erhaltende Bild wäre dem Doppelsalzverhalten ganz an die Seite zu stellen.

Fig. 22.



b. **Spaltmethoden, die auf chemischer Wirkung beruhen. Spaltung vermittelst Enzymen und Organismen.** Die Spaltung vermittelst Enzymen und durch Organismen kann auf eine und dieselbe Wirkung zurückgeführt werden, seitdem sich herausstellte, daſs die Funktion eines Organismus in diesen Fällen auf der Wirkung eigentümlicher Substanzen beruht, die sich im Organismus bilden und daraus abgeschieden werden können und mit dem Namen Enzyme bezeichnet sind. Ein überaus interessantes Beispiel bietet in diesem Sinne die von Buchner[2]) verwirklichte Abtrennung des die Gärung bewirkenden Enzyms, der Zymase, aus Hefe durch Zerquetschen der Hefezellen (Verreibung mit Glas) und Auspressen. Kombiniert man diese Thatsache mit der von Fischer[3]) aufgefundenen, daſs nur die gewöhnliche Glykose, die d-Glykose, der Gärung fähig ist, nicht dagegen ihre Antipode, die l-Glykose, und daſs somit letztere sich aus der inaktiven i-Glykose durch Gärung darstellen läſst, so hat man

[1]) Ladenburg, Berl. Ber. 31, 524, 937, 1969; Küster, ibid. 31, 1847. — [2]) Ibid. 31, 568, 1084, 1090. — [3]) Ibid. 23, 2620.

ein schönes Bild desjenigen, was bis dahin auf diesem Gebiete erreicht wurde. Die Art des Einwirkens dieser Enzyme liegt andererseits noch völlig im Dunkeln. Erwähnt sei nur, dafs es sich in einigen Fällen [bei der Inversion von Maltose in Glykose [1])] um einen reversibeln Vorgang handelt, deren Möglichkeit von feinen Konstitutionseinzelheiten bedingt wird [2]).

2. Die einfache Kohlenstoffbindung und die mehrfache Asymmetrie.

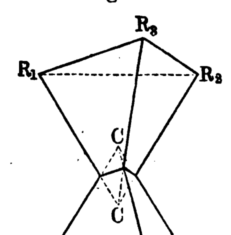
Das Princip der freien Drehung. Während bis dahin im wesentlichen nur die einfache Asymmetrie, also das Auftreten einer Gruppierung:

$$CR_1R_2R_3R_4$$

erörtert wurde, sei jetzt speciell die einfache Bindung mehrerer Kohlenstoffatome und das Auftreten mehrfacher Asymmetrie berücksichtigt.

Dafs bei einer derartigen einfachen Bindung das eine Kohlenstoffatom in einem der Eckpunkte des Tetraeders liegt, in dessen übrigen die vom anderen Kohlenstoff gebundenen Atome gedacht werden, und umgekehrt, wie Fig. 23 es darstellt, ist eine Konsequenz der stereochemischen Grundauffassung. Damit ist also eine die beiden Kohlenstoffatome verbindende Axe festgelegt, um die jedoch die weiteren an jeden Kohlenstoff gebundenen drei Gruppen beweglich sind. Verschiedene Stellungen dieser Gruppen entsprächen einer Isomerie, die bis jetzt nur ganz vereinzelt und vielleicht nicht ganz einwurfsfrei verwirklicht wurde [3]). Durchweg scheint also die gegenseitige Wirkung der an Kohlenstoff gebundenen Gruppen eine einzige bestimmte (bevorzugte), relative Lage herbeizuführen, welche dann der einzig bekannten, wirklich darstell-

Fig. 23.



---

[1]) Hill, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, 634. — [2]) Fischer, Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie, Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, S. 60. — [3]) Aberson, Die Äpfelsäure der Crassulaceën, Berl. Ber. **31**, 1432.

baren Verbindung entspricht. Wir wollen diese Lage derart wählen, dafs die sechs an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen paarweise übereinander liegen, wie es auch Fig. 23 darstellt.

Isomerenzahl bei mehrfacher Asymmetrie. Vom gewählten Standpunkte aus vermehrt sich die Isomerenzahl durch die einfache Bindung an ein zweites Kohlenstoffatom nur, falls eine neue asymmetrische Gruppierung dadurch eingeführt wird, wie z. B. in der Verbindung vom allgemeinen Typus:

$$C(R_1 R_2 R_3) C(R_4 R_5 R_6).$$

Die Zahl der Isomeren wird in diesem Falle zwei, wegen des einen und verdoppelt wegen des andern asymmetrischen Kohlenstoffatoms, also vier. Ebenso wird, falls n derartige Kohlenstoffatome auftreten, die betreffende Zahl 2^n.

Die Gruppierung und das Verhalten dieser Isomeren wird für den Fall zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome bei Benutzung der Kekuléschen Metalldrahtmodelle ersichtlich und läfst sich durch eine geeignete Projektionsweise in der Ebene darstellen. Wählen wir dabei Fig. 23 zum Ausgange und liegen R_1, R_2, R_4 und R_5 in der Zeichenebene, so wird R_3 herein gebracht durch Drehung nach oben um eine durch $R_1 R_2$ gehende Achse und R_6 entsprechend durch Drehung nach unten um eine Achse, die durch $R_4 R_5$ geht. Es entsteht so das nachfolgende, durch Nr. 1 dargestellte Symbol und die drei Isomeren entsprechen Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
R_3	R_3	R_3	R_3
R_1 C R_2	R_2 C R_1	R_1 C R_2	R_2 C R_1
R_4 C R_5	R_4 C R_5	R_5 C R_4	R_5 C R_4
R_6	R_6	R_6	R_6

Es geht aus dieser Darstellung hervor, dafs die vier Isomeren sich paarweise als 2, 3 und 1, 4 gruppieren, indem jede Gruppe zwei sich als gegenseitige Spiegelbilder verhaltende Konfigurationen umfafst, welche also der Ausdruck optischer Antipoden sind, wie diese beim einfachen asymmetrischen Kohlenstoff auftreten. Noch übersichtlicher wird dies Verhalten, falls

man die optische Drehung, welche von jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom ausgeht, gesondert betrachtet, als A und B, resp. $-A$ und $-B$. Die Drehungen wären dann:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$A+B$	$-A+B$	$A-B=-(-A+B)$	$-A-B=-(A+B)$.

Die Verwirklichung dieser Möglichkeiten ist in einfacher Weise gegeben, falls man eine Säure und eine Base nimmt, die je in zwei entgegengesetzt optisch-aktiven Modifikationen auftreten, wie Milchsäure und Coniin. Die vier möglichen Salze entsprechen dann:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$A + B$	$-A + B$	$A - B$	$-A - B$
R.-Milchs. R.-Coniin	L.-Milchs. R.-Coniin	R.-Milchs. L.-Coniin	L.-Milchs. L.-Coniin

Als Beispiel dieser vierfachen Isomerie im einheitlichen Körper seien die Dibromzimmtsäuren gewählt:

$$C_6H_5\underline{C}HBr\underline{C}HBr.CO_2H.$$

Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind hier durch Unterstreichung angedeutet. Bekanntlich gelang es Liebermann, aus der Zimmtsäure ($C_6H_5CHCHCO_2H$) durch Addieren von Brom eine inaktive Mischung oder racemische Verbindung zu erhalten, die sich spalten liefs und so das Paar des einen Typus gab. Das zweite Paar wurde auf entsprechendem Wege beim Ausgehen von der mit Zimmtsäure isomeren Allozimmtsäure erhalten.

Inaktiver, nicht spaltbarer Typus. Eine getrennte Erörterung verlangt noch der Fall, welcher als Specialfall des oberen zu betrachten ist, indem die beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen oder Atome paarweise gleich sind, also:

$$R_1 = R_4 \qquad R_2 = R_5 \qquad R_3 = R_6,$$

wie in der Weinsäure:

$$CO_2H\underline{C}HOH\underline{C}HOHCO_2H,$$

in der:

$$R_1 = R_4 = H \qquad R_2 = R_5 = OH \qquad R_3 = R_6 = CO_2H.$$

Die vier obigen Symbole werden dann zu:

$$\begin{array}{cccc} R_3 & R_3 & R_3 & R_3 \\ R_1CR_2 & R_2CR_1 & R_1CR_2 & R_2CR_1 \\ R_1CR_2 & R_1CR_2 & R_2CR_1 & R_2CR_1 \\ R_3 & R_3 & R_3 & R_3 \end{array}$$

Die Drehungen entsprechen resp.:

$$\begin{array}{cccc} \text{Nr. 1} & \text{Nr. 2} & \text{Nr. 3} & \text{Nr. 4} \\ A-A=0 & -A-A=-2A & +A+A=+2A & -A+A=0, \end{array}$$

da in Nr. 1 die Gruppierungen an beide Kohlenstoffatome Spiegelbilder sind und also die von beiden ausgehende Drehung gleich grofs, aber entgegengesetzten Zeichens ist. Es entsteht also ein nicht spaltbarer, inaktiver Typus, Nr. 1 und 4, welcher jedoch nur durch einen einzigen Körper vertreten sein wird, da 1 und 2 durch Drehung zur Deckung zu bringen sind, also ein und denselben Körper darstellen. Die Thatsachen entsprechen bei der Weinsäure diesen Erwartungen vollkommen, indem folgende Vertreter vorliegen:

Nr. 2 und Nr. 3: Die beiden aktiven Weinsäuren, sowie Traubensäure, deren Verbindung;

Nr. 1 oder 4: Die inaktive, nicht spaltbare Weinsäure.

Mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. In diesem Falle werden mit Vorteil, statt der Kekuléschen Modelle aus Metall, diejenigen von Friedländer aus Gummi benutzt, wobei jedes Kohlenstofftetraeder durch vier central verbundene Gummiröhrchen dargestellt ist, während kleine, in diesen Schlauch hineinpassende Holzstäbchen die gegenseitigen Bindungen ermöglichen oder in Form von daran befestigten, gefärbten Kugeln die gebundenen Atome oder Atomgruppen darstellen. Drei aneinander gebundene Kohlenstoffatome, also eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

$$C(abc)\quad C(de)\quad C(fgh)$$

kommen, nach Fischers Vorschlag, durch Verbiegung von c nach oben um die Achse ab, und h nach unten um die Achse fg zum Ausdruck. Alles liegt dann in einer Ebene und läfst sich also auf dem Papier wiedergeben. Die $2^n = 2^3 = 8$ Mög-

lichkeiten für den Fall einer dreifachen Asymmetrie kommen dann, wie folgt, zur Darstellung:

Nr. 1	2	3	4	5	6	7	8
c	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*	*c*
a C b	*a C b*	*a C b*	*a C b*	*b C a*	*b C a*	*b C a*	*b C a*
c C d	*c C d*	*d C c*	*d C c*	*c C d*	*c C d*	*d C c*	*d C c*
e C f	*f C e*	*e C f*	*f C e*	*e C f*	*f C e*	*e C f*	*f C e*
h	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*

Es entstehen also wieder vier, je ein Antipodenpaar enthaltende Typen:

1,8; 2,7; 3,6 und 4,5.

Führen wir dasselbe an einem bestimmten Beispiel, den Pentosen,

$$CH_2OH(CHOH)_3COH$$

aus, und nehmen wir nur die Vertretung der Typen, so entsteht:

CH_2OH

Nr. (1, 8)	Nr. (2, 7)	Nr. (3, 6)	Nr. (4, 5)
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HCOH	HOCH

COH

Thatsächlich sind diese vier Typen durch die Arabinose, Ribose, Xylose und Lyxose vertreten, von denen Arabinose auch schon in den entgegengesetzt optisch-aktiven Modifikationen vorhanden ist, während von den drei anderen je eine Antipode fehlt.

Die bestimmte Wahl einer der vier betreffenden Formeln, z. B. für Arabinose, läſst sich dann noch durch folgende zwei Thatsachen treffen:

1. Zunächst wird Arabinose zu einer Glutarsäure oxydiert:

$$CO_2H(CHOH)_3CO_2H,$$

die aktiv ist. Damit sind die Möglichkeiten Nr. (1, 8) und Nr. (3, 6) ausgeschlossen, indem dieselben zu einer Glutarsäure mit symmetrischer Konstitution, also zum inaktiven, unspaltbaren Typus, führen würde.

2. In zweiter Linie bildet sich Glucose und Mannose aus Arabinose bei Ersatz der Gruppe:

$$COH$$

durch

$$\begin{array}{c} HCOH \\ COH, \end{array}$$

wobei Isomeren von der Formel $CH_2OH(CHOH)_4COH$ entstehen, indem nach Kiliani-Fischer zunächst Cyanwasserstoff addiert wird und das so entstandene Nitril in Säure und diese wiederum in Aldehyd verwandelt wird. Diese beiden Isomeren, Glykose und Mannose, werden nun durch Oxydation in die Zucker- und Mannozuckersäure übergeführt, die beide der Formel $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$ entsprechen und aktiv sind, was eben nur mit dem Typus 2, 7 vereinbar ist, welche zu den Körpern

$$\begin{array}{lcl} CO_2H & & CO_2H \\ HCOH & & HCOH \\ HCOH & \text{und} & HCOH \\ HOCH & & HOCH \\ HOCH & & HCOH \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

führt, während 4, 5 zu folgenden Konfigurationen führen würde:

$$\begin{array}{lcl} CO_2H & & CO_2H \\ HCOH & & HCOH \\ HOCH & \text{und} & HOCH \\ HOCH & & HOCH \\ HOCH & & HCOH \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

von denen letztere, mit symmetrischer Konstitution, einer inaktiven, nicht spaltbaren Modifikation entspricht.

Während sich also die Konfiguration, gestützt auf die notwendige Symmetrie im inaktiven, nicht spaltbaren Typus, bis in diese Einzelheiten feststellen läſst, bleibt es unentschieden, welches von den beiden Spiegelbildern, Nr. 2 oder Nr. 7, für eine gegebene Arabinose anzusetzen ist:

$$\overbrace{\begin{array}{lcl} \text{Nr. 2.} & & \text{Nr. 7.} \\ HCOH & & HOCH \\ HCOH & & HOCH \\ HOCH & & HCOH \end{array}}^{CH_2OH}$$
$$\underbrace{\hphantom{HCOHHHHHHHHOCH}}_{COH.}$$

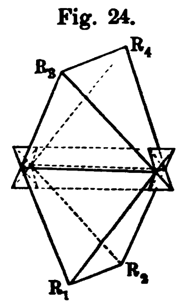
3. Doppelbindung und Ringbindung.

Die **Kohlenstoffdoppelbindung** läfst sich bildlich darstellen, indem zwei Tetraeder, wie in Fig. 24, zusammengefügt werden, in der also beiderseits zwei Bindungen in Anspruch genommen sind. Die übrigen vier liegen jetzt in einer Ebene und so ist die Konfiguration einer Verbindung $C(ab)C(cd)$ durch folgende Symbole darstellbar:

$$\begin{array}{c} aCb \\ \| \\ cCd \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} aCb \\ \| \\ dCc \end{array}$$

welche gleichzeitig angeben, dafs zwei Möglichkeiten vorliegen, und zwar sowohl wenn die beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen oder Atome a und b resp. c und d voneinander verschieden oder gleich sind. Bekanntlich tritt auch in diesem Falle eine Isomerie auf, die an der Fumar- und Maleinsäure eingehender zu erörtern ist. Diese beiden Säuren, durch folgende Symbole darstellbar:

Fig. 24.



$$\begin{array}{c} CO_2HCH \\ \| \\ CO_2HCH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO_2HCH \\ \| \\ HCCO_2H \end{array}$$

entsprechen in ihrem Verhalten dem, was sich von diesem Unterschiede in der Konfiguration erwarten läfst.

Zunächst handelt es sich hier um eine Isomerie ganz anderer Art, als beim Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Die Formeln sind symmetrisch und so ist keine optische Aktivität und Enantiomorphie in der Krystallgestalt zu erwarten; andererseits aber ebensowenig die grofse Übereinstimmung in Eigenschaften, wie specif. Gewicht, Schmelzpunkt u. s. w., welche aus der Übereinstimmung des inneren Baues bei Isomerie, wo asymmetrischer Kohlenstoff vorlag, zu erwarten war. Verfolgen wir die Differenzen weiter, so sind dieselben in sehr gutem Einklange mit der Auffassung in Bezug auf den inneren Bau. In erster Linie giebt eine der beiden Säuren, die Maleinsäure, sehr leicht ein Anhydrid:

$$\begin{array}{l} HC{-}CO \\ \,| \qquad \;\; >O, \\ HC{-}CO \end{array}$$

was mit der geringen Entfernung der beiden Carboxylgruppen in dem einen Symbol im Einklange steht. In zweiter Linie ist gerade diese Maleinsäure die stärkere, im Einklange mit dem Einflufs, der vom näherliegenden Sauerstoff der einen Carboxylgruppe auf die andere ausgeübt wird. Die Dissociationskonstanten, welche mit der Stärke einer Säure im engen Zusammenhange stehen (Heft 1, S. 132), sind resp.[1]):

$$K_{Mal.} = 1{,}17 \qquad K_{Fum.} = 0{,}093.$$

Drittens ist das saure Salz der Maleinsäure schwächer als das der Fumarsäure[2]), eben weil in den Ionen dieser Salze:

$$\begin{array}{ll} HC\overline{CO_2} & HC\overline{CO_2} \\ HCCO_2H & CO_2HCH \end{array}$$

die negative Ladung der weiteren Spaltung entgegenwirkt und dies bei der Maleinsäure, als näher liegend, stärker thun wird. Die auf Grund der Inversionsgeschwindigkeit gefundene dissociierte Menge ist resp.:

v	Diss. Maleins.	Diss. Fumars.
64	0,342 Proz.	0,932 Proz.
128	0,55 „	1,52 „
256	0,918 „	2,74 „

Schliefslich noch die Bestätigung der obigen Formel bei der Oxydation in wässeriger Lösung. Mittels Permanganat entsteht aus Maleinsäure unter Hydroxylaufnahme inaktive, nicht spaltbare Weinsäure, wie zu erwarten:

$$\begin{array}{l} HCCO_2H \\ \parallel \\ HCCO_2H \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} OH \\ HCCO_2H \\ HCCO_2H \\ OH \end{array},$$

während Fumarsäure dabei zu Traubensäure führt:

$$\begin{array}{r} HCCO_2H \\ \parallel \\ CO_2HCH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO_2HCH \\ \parallel \\ HCCO_2H \end{array}$$

giebt

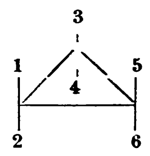
$$\begin{array}{r} OH \\ HCCO_2H \\ CO_2HCH \\ OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} OH \\ CO_2HCH \\ HCCO_2H \\ OH \end{array}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 380. — [2]) Ibid. 25, 241.

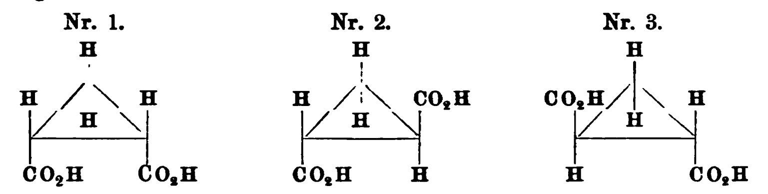
Die Ringbindung. Es sei schliefslich noch die Schlufsfolgerung aus den stereochemischen Auffassungen bei Ringbindung und zwar für den bestimmten Fall der Trimethylendicarbonsäure erörtert:

$$H_2C—HCCO_2H$$
$$HCCO_2H$$

Stellen wir einen derartigen Ring folgenderweise dar:



mit den sechs gebundenen Gruppen in 1 bis 6, so liegen folgende Möglichkeiten vor:



Das Symbol Nr. 1 entspricht einer symmetrischen, also inaktiven Form; die beiden Nr. 2 und Nr. 3 entsprechen unsymmetrischen Spiegelbildern, also aktiven Formen. Thatsächlich sind zwei inaktive Isomeren bekannt, von denen die eine vielleicht die ungespaltene Mischung oder racemische Verbindung von Nr. 2 und 3 darstellt.

4. Stereochemie der anderen Elemente.

Die bei Kohlenstoffverbindungen mit so vielem Erfolge durchgeführten räumlichen Betrachtungen wurden auch auf Verbindungen von anderen Elementen übertragen. Wir wollen davon jedoch hier nur dasjenige mitteilen, was sich auf stickstoffhaltige Körper bezieht.

Zunächst gilt es dann, die von Le Bel angegebene Möglichkeit, auch hier, beim Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, Spaltung in optische Antipoden zu erzielen; leider stehen die diesbezüg-

lichen Versuche ganz vereinzelt da, und unsicher ist bis dahin, ob die beobachtete Aktivität der Existenz eines aktiven Ammoniumchlorids zuzuschreiben ist.

Vollkommen sichergestellt dagegen ist eine Isomerie, welche bei Körpern des Typus



auftritt, in erster Linie bei den Acetoximen, welche von einem nicht symmetrischen Keton abgeleitet sind, also bei:

$$\begin{array}{c} ACB \\ \| \\ N \\ OH \end{array} \quad \text{wie} \quad \begin{array}{c} C_6H_5CC_6H_4Cl \\ \| \\ N \\ OH \end{array}$$

und bei den Aldoximen, welche den speciellen Fall $B = H$ vertreten, als einfachstes Beispiel Acetaldoxim:

$$\begin{array}{l} HCCH_3 \\ \; \| \\ NOH. \end{array}$$

Die zwei hier auftretenden Isomeren sind inaktiv, aber unterscheiden sich physikalisch, wie gewöhnliche Isomere, und chemisch u. a. dadurch, dafs aus der einen Verbindung leicht Wasser unter Nitrilbildung austritt, was ein Näherliegen des Hydroxyls am Wasserstoff vermuten läfst. Die Strukturdifferenz wird daher durch zwei Symbole:

$$\begin{array}{r} HCCH_3 \\ \| \; \\ HON \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} HCCH_3 \\ \; \| \\ NOH \end{array}$$

veranschaulicht, welche also an diejenigen für Fumar- und Maleinsäure erinnern.

S c h l u f s b e m e r k u n g in B e z u g auf S t e r e o m e r e. Wie bei Konstitutionsbestimmung in früheren Fällen die sogenannte intramolekulare Atomverschiebung (S. 79) zu unrichtigen Schlufsfolgerungen leiten konnte und demnach eine zuverlässige Konstitutionsbestimmung mindestens auf zwei Wegen zu führen ist,

so ist auch die feinere Entscheidung der Konfiguration auf stereochemischem Gebiete denselben Bedenken unterlegen. Gerade auch auf dem Gebiete der Stereomere ist die direkte Umlagerung mehrfach beobachtet, so büfsen z. B. die aktiven Brombernsteinsäureester allmählich ihre Rotation ein, indem sie sich in Mischungen oder Verbindungen optischer Antipoden verwandeln[1]. Diese Erscheinung ist eine besonders bei Halogen-, zumal Bromverbindungen häufig eintretende und damit hängt vielleicht zusammen, dafs Reaktionen, die an derartigen Verbindungen vorgenommen werden, öfters bis dahin ganz unerwartete Resultate ergeben, unter denen wohl am merkwürdigsten die Beobachtung ist, dafs aktive Brombernsteinsäure mit Alkalien die eine Äpfelsäure liefert, dagegen mit Silberhydroxyd die optische Antipode[2]. Vorderhand sind also bei Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiete die Halogenderivate möglichst auszuschliefsen.

§. 3. Die Tautomerie.

Die Erscheinung der Tautomerie besteht darin, dafs eine Verbindung je nach dem Reaktiv, das darauf einwirkt, eine verschiedene Konstitution zu haben scheint. Beim Acetessigäther, $C_2H_3OCH_2CO_2C_2H_5$, z. B. wurde diese Eigentümlichkeit beobachtet und führte sogar zur Aufstellung von zwei Konstitutionsformeln, deren eine von Frankland vertreten wurde:

$$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5,$$

während die andere in Geuther ihren Verfechter fand:

$$H_3CC(OH) = CHCO_2C_2H_5.$$

Die erste Formel gründet sich u. a. darauf, dafs mit Kali eine Spaltung unter Bildung von Aceton:

$$H_3CCOCH_3$$

stattfindet. Die zweite steht u. a. im Einklange mit der Bildung eines Körpers:

---

[1]) Walden, Berl. Ber. 31, 1416. — [2]) Derselbe, ibid. 31, 1416.

$$\begin{array}{l} H_3CC = CHCO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N(C_2H_5)_2, \end{array}$$

bei Einwirkung von Diäthylamin, $HN(C_2H_5)_2$.

Die Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens wurde schon von Laar[1]) in einer Bewegung des Wasserstoffatoms gesucht, wie es nachstehendes Schema erläutert:

$$\begin{array}{l} H_3C\underset{O}{C}CH \quad \underset{\uparrow}{C}O_2C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; \longleftarrow H \end{array}$$

Neuerdings wird hervorgehoben[2]), daſs die Tautomerie einer Mischung zweier, in chemischem Gleichgewichte befindlichen Isomeren entspricht. Im Grunde genommen decken sich diese beiden Auffassungen, nur ist erstere die molekularmechanische Auffassung des in letzterer formulierten Thatbestandes. Wir wollen also die Thatsachen vorführen, welche diese letztere Formulierung begründen.

Zunächst lieſsen sich in einzelnen Fällen die bei einem Körper vermuteten Isomerien bei einem nahe verwandten Körper auffinden. Wilhelm Wislicenus[3]) gelang dies z. B. beim mit dem Acetessigäther verwandten Formylphenylessigäther. Erhalten aus ameisensaurem und phenylessigsaurem Äthyl:

$$HCO_2C_2H_5 + C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5 = HCOC(C_6H_5)HCO_2C_2H_5 + C_2H_5OH,$$

verhält der betreffende Körper sich als hydroxylhaltig, entsprechend:

$$HCOH = C(C_6H_5)CO_2C_2H_5,$$

giebt z. B. mit cyansaurem Phenyl, $OCNC_6H_5$, ein Additionsprodukt. Beim Schmelzen dieses Körpers (unscharf zwischen 60° und 70°) ist eine Änderung eingetreten; das Erstarren bleibt aus und der nunmehr auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Körper hat zwar dieselbe Molekulargröſse beibehalten, färbt sich jedoch jetzt mit Eisenchlorid, und verhält sich wie ein Aldehyd, wird

---

[1]) Berl. Ber. 18, 648; 19, 730. — [2]) J. Traube, ibid. 29, 1715. — [3]) Ibid. 28, 767; Guthzeit, ibid. 31, 2753.

also als „Aldoform" bezeichnet (vorher „Enolform") und durch die Formel:

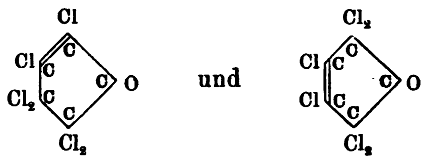
$$HCO\underline{C}H(C_6H_5)CO_2C_2H_5$$

dargestellt. Die Rückverwandlung bewirkt kohlensaures Kali, in dem die feste Verbindung sich unmittelbar löst, die flüssige dagegen langsam wohl unter Umwandlung, wie denn auch nach Behandlung mit Säure und Ausschütteln mit Äther die Enolform zurückgewonnen wird. Es sei hinzugefügt, dafs die beiden Formeln ihre Bestätigung noch darin finden könnten, dafs die erstere Verbindung in zwei Isomeren, wie Fumar- und Maleinsäure, möglich ist:

$$\begin{array}{c} HCOH \\ \| \\ C_6H_5CCO_2C_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} HOCH \\ \| \\ C_6H_5CCO_2C_6H_5, \end{array}$$

während die zweite, als ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltend, in optische Antipoden zu spalten wäre.

Als zweiter Beitrag zur Klärung des Verhaltens tautomerer Verbindungen ist Küsters Nachweis anzuführen[1], dafs thatsächlich eine in chemischem Gleichgewichte befindliche Mischung auf dem Wege der teilweisen Umwandlung zu erhalten ist. Es handelt sich dabei um Hexachlorketopentan, C_5Cl_6O, das in zwei Isomeren erhaltbar ist, die als β- und γ-Verbindung unterschieden wurden, mit den mutmafslichen Konstitutionsformeln:



Thatsächlich unterscheidet sich die β-Verbindung, indem sie mit Anilin ein in Alkohol wenig lösliches Anilid giebt, was zur Feststellung der quantitativen Mischungsverhältnisse herangezogen wurde.

Beim Erwärmen findet bei beiden Isomeren eine Umwandlung statt, die zu einer in chemischem Gleichgewichte befindlichen Mischung führt, die alle Merkmale einer tautomeren Verbindung aufweist. Die Entstehung dieser Mischung wurde bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 161.

$210^1/_2{}^0$ verfolgt. Bestimmte Mengen von β-Pentan wurden während bestimmter Zeit (t) erhitzt und nach plötzlichem Abkühlen ermittelt, welcher Theil (x) in γ-Pentan verwandelt war. Folgende Tabelle enthält das Resultat:

t (in Stunden)	x	$-\frac{1}{t}\log.(1-2{,}591\,x)$
0	0	—
1	0,046	0,0551
3	0,114	0,0507
5	0,173	0,0516
6	0,206	0,0552
8	0,255	0,0566
12	0,304	0,0561
18	0,352	0,0588
22	0,387	—
23	0,386	—

Die schliefslich entstandene Menge von 0,386 γ-Pentan war auch diejenige 0,387, welche nach sechzehnstündigem Erhitzen eines reinen γ-Pentans bei $210^1/_2{}^0$ zurückblieb, und der Reaktionsgang entspricht der Gleichung, welche bei einer derartigen Verwandlung sich erwarten läfst:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) - k_1 x,$$

also zwei in entgegengesetztem Sinne verlaufende, unimolekulare Vorgänge. Im Endzustande ist dann:

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \text{also} \quad k(1-x) = k_1 x$$

und, da:

$$x = 0{,}386 \quad \text{wird} \quad k_1 = 1{,}591\,k,$$

also:

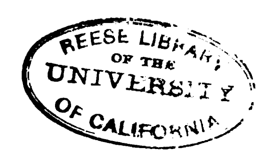
$$\frac{dx}{dt} = k(1-2{,}591\,x),$$

wonach

$$-\frac{1}{t}\log(1-2{,}591\,x)$$

konstant sein mufs, was der dritten Kolumne der obigen Tabelle entspricht.

Es sei hinzugefügt, dafs eine ähnliche Bildung von Mischungen zweier im Gleichgewicht befindlichen Isomeren von Walden in der


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Autoracemisierung beobachtet ist. Der aktive Brombernsteinsäureäthyläther z. B. büſst allmählich und spontan seine Aktivität ein, indem er sich schlieſslich in eine Mischung oder eine Verbindung von optischen Antipoden verwandelt. Die Umwandlungsgleichung wird hier durch die Gleichheit der entgegengesetzten Reaktionen wesentlich vereinfacht werden und da:

$$k = k_1$$

sich umgestalten zu:

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - 2x).$$

Höchst eigentümlich ist schlieſslich das Verhalten, welches der Acetessigäther zeigt, wahrscheinlich infolge einer gegenseitigen Verwandlung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur abspielt. Die Erscheinung wurde hauptsächlich von R. Schiff[1]) genauer verfolgt. Derselbe schlieſst auf Grund der Bildung von zwei Isomeren:

$$\begin{array}{c} H_3CCOCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5CHNHC_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H_3CCOH = CCO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5CHNHC_6H_5 \end{array}$$

Schmelzp. 78° — Schmelzp. 103°

mit Hülfe von Benzalanilin:

$$C_6H_5CH = NC_6H_5,$$

daſs der Acetessigäther eine Mischung von zwei Isomeren ist:

$$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5 \quad \text{und} \quad H_3CCOH = CHCO_2C_2H_5,$$

also die resp. Keto- und Enolform. Diese Auffassung bestätigte sich, indem nicht bei jedem Präparate die beiden isomeren Benzalanilinderivate in gleicher Menge erhalten wurden, sondern ein von Kahlbaum bezogenes sich als reine Enolform, ein anderes von Marquardt sich als Mischung herausstellte.

Auf derartige Änderungen weisen auch die Bestimmungen von Traube[2]) hin, welcher eine langsame Änderung des specifischen Gewichtes feststellte:

1,02443 . . . . . . 15 Min. nach Destillation,
1,02467 . . . . . . 20 Stunden später,

---

[1]) Berl. Ber. 31, 603. — [2]) Ibid. 29, 1715. Siehe besonders auch Schaum, ibid. 31, 1964.

welche mit einer Änderung im Verhalten gegenüber Eisenchlorid Hand in Hand ging. In äthylalkoholischer Lösung war die Erscheinung noch frappanter:

0,85906 . . . . . nach 10 Minuten,
0,85963 . . . . . „ $1^1/_4$ Stunden,
0,86072 . . . . . „ 20 „
0,86066 . . . . . „ 8 Tagen,

in Chloroform blieb dieselbe aus:

1,42277 . . . . . nach 10 Minuten,
1,42273 . . . . . „ 4 Stunden.

Es fragt sich jedoch, ob in alkoholischer Lösung nicht ein Vorgang im Sinne

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5OH = 2\,CH_3CO_2C_2H_5$$

stattgefunden hat.

Während also die jüngsten Thatsachen darauf hinweisen, dafs eine tautomere Verbindung einer im Gleichgewichte befindlichen Mischung von zwei Isomeren entspricht, kann hinzugefügt werden[1]), dafs eine derartige Erscheinung nur bei flüssigen oder gelösten Körpern zu erwarten ist. Im festen Zustande entspricht entweder die eine oder die andere Form dem Gleichgewichte, und nur bei der Umwandlungstemperatur sind beide nebeneinander möglich. Gelöst oder flüssig dagegen verschieben sich die Gleichgewichte mit der Temperatur allmählich und ist also eine im Gleichgewichte befindliche Mischung in einem gröfseren Temperaturintervall möglich. Im allgemeinen wird also wohl die Lösung eines festen Isomerenpaares in der Umgebung der Umwandlungstemperatur sich tautomer verhalten.

Hieran knüpft sich die Bemerkung, dafs die Erscheinung der Tautomerie, wie jede auf Atombewegung beruhende, beim absoluten Nullpunkte zum Verschwinden kommen mufs. Dies entspricht der eben betonten Thatsache, dafs der feste Zustand Tautomerie ausschliefst. Lange vor dem absoluten Nullpunkte sind wohl sämtliche tautomere Verbindungen fest geworden.

---

[1]) Knorr, Berl. Ber. 30, 2389.

III. Die Molekulargruppierung.

(Die Polymorphie.)

Während die Polymerie durch die Verschiedenheit der Molekulargröfse und die Isomerie durch diejenige des Molekularbaues erklärt wurde, bleibt noch ein dritter Unterschied in Eigenschaften zu berücksichtigen, welcher dadurch charakterisiert ist, dafs er durch Übergang in den amorphen, d. h. flüssigen oder Gaszustand, also beim Schmelzen, Verdampfen und Lösen zum Verschwinden kommt. Als Beispiel seien hier die rhombische und monosymmetrische Form des Schwefels angeführt, von denen gerade neuerdings noch bewiesen wurde, dafs sie bei Übergang in Lösung zu demselben Molekül S_8 führen[1]; daneben stellen sich die von Lehmann untersuchten verschieden krystallisierten Modifikationen des Ammoniumnitrats u. s. w.; schliefslich die vielen polymorphen Mineralien, wie Kalkspat und Arragonit.

Es liegt nahe, die hier erwähnte Verschiedenheit auf eine Differenz in der Molekulargruppierung zurückzuführen, gerade weil beim Verschwinden dieser Gruppierung und Übergang in den amorphen Zustand auch die Verschiedenheit aufhört. Eben dadurch ist die polymorphe Verwandlung der physikalischen Zustandsänderung des Schmelzens und Erstarrens am meisten verwandt; bekanntlich wird hier eine Molekularorientierung zerstört oder geschaffen, während bei polymorpher Umwandlung aus der einen die andere entsteht. Und so ist es, falls man physikalische und chemische Isomerie voneinander unterscheidet, wohl am geeignetsten, die Polymorphie als physikalische Isomerie aufzufassen, die Isomerie und Polymerie dagegen, welche das gemeinsam haben, dafs beide auf einer Änderung im Molekül beruhen, als chemische Isomerie. Der Ausdruck Allotropie bezieht sich dann auf Isomerieerscheinungen bei den Elementen, unabhängig davon, ob sie, wie beim Ozon (O_3) und Sauerstoff (O_2),

---

[1]) Aronstein und Meihuizen, S. 51.

auf Polymerie oder beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel auf Polymorphie beruhen.

Als allgemeine Bemerkung sei hinzugefügt, dafs, wie schon früher (S. 74) erwähnt wurde, die Erscheinung der Polymerie und Isomerie auf anorganischem Gebiete eine seltene ist, und so sind die hier angetroffenen Differenzen bei gleicher Zusammensetzung fast sämtlich als Polymerieerscheinungen aufzufassen. Eigentümlich ist gerade, dafs die grofse Hartnäckigkeit, mit der bei organischen Verbindungen ein innerer Molekularzustand, der doch schliefslich nicht dem Gleichgewichte entspricht, beibehalten bleibt, welche Eigenschaft den anorganischen Verbindungen meistens abgeht, sich hier wieder im hartnäckigen Festhalten der erhaltenen Molekülgruppierung zeigt. Bei der eingehenden Behandlung sind zwei Gesichtspunkte mafsgebend. Zunächst wollen wir die Gesetze der gegenseitigen Umwandlung polymorpher Körper vorführen. In zweiter Linie seien die Details in Bezug auf die Molekulargruppierung erwähnt.

§. 1. Gesetze, welche die gegenseitige Umwandlung polymorpher Körper beherrschen.

Wir können die diesbezüglichen Gesetzmäfsigkeiten aus den beiden Thatsachen herleiten, dafs es sich bei polymorphen Körpern erstens um feste Körper von gleicher Zusammensetzung handelt, und zweitens, dafs bei Übergang in Dampf, Lösung und geschmolzenen Zustand die Verschiedenheit beider Modifikationen fortfällt.

Wir haben jedoch bei der nachfolgenden Entwickelung der Gleichgewichtsverhältnisse zu berücksichtigen, dafs die gegenseitige Umwandlung der Modifikationen, speciell bei den polymorphen Mineralien, wie Kalkspat und Arragonit, einfach ausbleibt und es sich also in einem der beiden Fälle um einen Zustand scheinbaren Gleichgewichtes (Heft 1, S. 232) handelt, der auch durch Berührung mit der anderen Modifikation nicht aufgehoben wird und auch nicht auf äufserst langsam vor sich

gehende Verwandlung zurückzuführen ist. Es liegt nahe, diese Starrheit mit der verhältnismäſsig groſsen Härte der Mineralien in Zusammenhang zu bringen.

Stellen wir jetzt die Hauptsätze in Bezug auf gegenseitige Verwandlung zusammen; dieselben beziehen sich in erster Linie auf diejenigen Fälle von Polymorphie, in denen eine gegenseitige Verwandlung, sei es durch Berührung mit anderen Modifikationen, langsam im einen oder anderen Sinne vor sich geht. Wir können in diesem Falle offenbar von einer stabilen Modifikation sprechen und die andere als metastabil bezeichnen.

A. Die stabile Modifikation muſs die kleinere Löslichkeit und die kleinere Tension aufweisen.

Die Notwendigkeit dieses Satzes geht daraus hervor, daſs nur unter diesen Umständen, sowohl in Berührung mit Lösungsmitteln durch Vermittelung der Lösung als durch Vermittelung des Dampfes, eine Umwandlung der metastabilen in die stabile Modifikation stattfinden muſs. Beim umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse würde diese Umwandlung im umgekehrten Sinne vor sich gehen können bei geeigneter Anwendung des Lösungsmittels; die direkte Umwandlung würde dann die Möglichkeit der Vollführung eines Kreisprozesses in sich schlieſsen, was einem Perpetuum mobile gleichkäme. Eine direkte Bestätigung dieser gröſseren Löslichkeit metastabiler Modifikationen wurde z. B. bei den beiden Modifikationen des Magnesiumchloridoktohydrats gegeben[1]), wie der folgenden Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht:

$MgCl_2 . 8H_2O_\alpha$ (stabil) $MgCl_2 . 11{,}43\, H_2O$ (— 16,8°)
$MgCl_2 . 8H_2O_\beta$ (metastabil) $MgCl_2 . 11{,}04\, H_2O$ (— 16,8°).

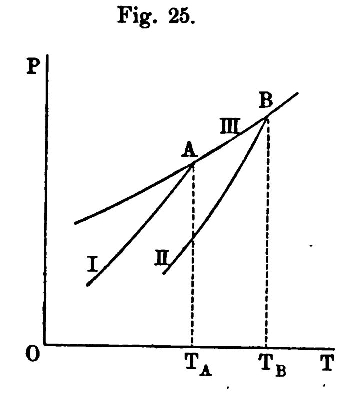
B. Die stabile Modifikation muſs den höheren Schmelzpunkt aufweisen.

Tragen wir die Maximaltension P der beiden Modifikationen I und II als Funktion der Temperatur in Fig. 25 auf, so ent-

[1]) van't Hoff, Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 87.

spricht I, die höhere Maximaltension, nach obigem dem metastabilen Zustande. Wird jetzt noch als dritte Kurve III eingetragen, welche die Maximaltension des geschmolzenen Körpers darstellt, so entsprechen offenbar die Schnittpunkte *A* und *B* mit I und II den resp. Schmelzpunkten der beiden Modifikationen, und wie ersichtlich, weist *A*, der Schmelzpunkt der metastabilen Form, auf eine tiefere Temperatur. So ist z. B. für Benzophenon 48° der Schmelzpunkt der stabilen, 26° derjenige der metastabilen Modifikation.

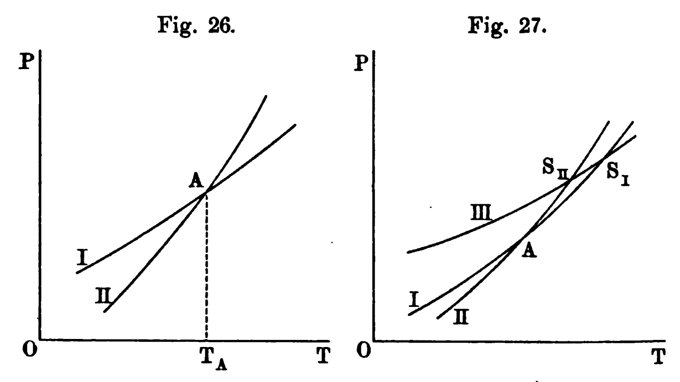
Fig. 25.



C. Möglichkeit einer Umwandlungstemperatur.

Wie ganz allgemein bei kondensierten Systemen, mufs auch bei polymorphen Modifikationen die Verwandlung, falls sie überhaupt eintritt, sich vollständig vollziehen. Die Richtung, in der sie stattfindet, kann jedoch von der Temperatur abhängen, wie sich

Fig. 26. Fig. 27.



dies aus Betrachtung der Tensionskurven ergiebt. Weisen dieselben, I und II für die resp. Modifikationen, einen Schnittpunkt *A* auf (Fig. 26), so wird unterhalb der diesem Schnittpunkte *A*

entsprechenden Temperatur T_A die Modifikation, auf die sich II bezieht, aus der anderen entstehen; oberhalb dieser Temperatur ist die Sachlage umgekehrt und beim Überschreiten dieser Temperatur findet also eine totale Umwandlung statt, wie beim rhombischen Schwefel oberhalb 95,6°, wo derselbe sich in monosymmetrischen Schwefel verwandelt. Lehmann hat vorgeschlagen, denjenigen Modifikationen, wie die des Schwefels, für den eine Umwandlungstemperatur besteht, enantiotrop zu nennen; die andere, wie Benzophenon, bei der nur Umwandlung im einen Sinne vor sich geht, bezeichnet er als monotrop. Offenbar kann letztere Erscheinung dadurch bedingt sein, dafs die Umwandlungstemperatur oberhalb der Schmelzpunkte beider Modifikationen liegt, und so stellt Fig. 27 (a. v. S.) Enantiotropie dar, während Fig. 25 der Monotropie entspricht; in beiden Figuren beziehen sich I und II auf die Tension der beiden Modifikationen, III auf diejenige der geschmolzenen Substanz.

D. Liegt eine Umwandlungstemperatur vor, so entsteht die bei niederer Temperatur stabile Modifikation aus der anderen unter Wärmeentwickelung.

Die Tensionsverhältnisse, wie in Fig. 26 dargestellt, ergeben dies sofort unter Hinzuziehung des zweiten Hauptsatzes in der Form:

$$A\,V\,d\,P = q\,\frac{d\,T}{T}.$$

Hier ist V die Volumzunahme bei Verdampfung, also wesentlich das Dampfvolum; dasselbe ist bei der Umwandlungstemperatur für beide Modifikationen gleich, indem dieselben dort gleiche Maximaltension aufweisen. Wie die Figur ergiebt, ist weiter:

$$d\,P_{II} > d\,P_{I},$$

wo II sich auf die bei niederer Temperatur stabile Modifikation bezieht; also:

$$q_{II} > q_{I} \quad \text{oder} \quad q_{II} - q_{I} = R$$

positiv.

Da nun aber q_{II} und q_I resp. den latenten Verdampfungswärmen der stabilen und metastabilen Modifikation entsprechen, ist $q_{II} - q_I = R'$ die Wärme, entwickelt bei Bildung der ersteren aus der zweiten; die bei tiefer Temperatur stabile Modifikation bildet sich also aus der anderen unter Wärmeentwickelung.

Sehr eingehend wurde dieser Satz illustriert durch die Versuche von Bellati und Romanese an Ammoniumnitrat[1]): Dasselbe erstarrt bei 168° regulär, wird dann bei 124° rhomboëdrisch, unter einer Wärmeentwickelung von 11,86 Cal. pro Kilogramm; bei 82½° rhombisch unter Abgabe von 5,33 Cal.; bei 31° rhombisch mit anderem Achsenverhältnis unter Abgabe von 5,02 Cal.

E. Polymorphe Modifikationen haben ein konstantes, dem Quotienten der Maximaltensionen entsprechendes Löslichkeitsverhältnis, falls es sich um Lösungsmittel handelt, die so wenig aufnehmen, dafs die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendbar sind.

Diese Beziehung geht aus von der Anwendung der Gleichung (Heft 1, S. 29):

$$\frac{dl\,C}{dT} = \frac{Q}{2\,T^2},$$

welche die Konzentration der Lösung oder des Dampfes mit der Wärme Q verbindet, die bei Aufnahme eines Kilogrammmoleküls in Lösung oder bei dessen Verdampfung (ohne äufsere Arbeitsleistung) absorbiert wird.

Für die zwei polymorphen Körper haben wir:

$$\frac{dl\,C_I}{dT} = \frac{Q_I}{2\,T^2}$$

und

$$\frac{dl\,C_{II}}{dT} = \frac{Q_{II}}{2\,T^2},$$

---

1) Lehmann, Molekularphysik, S. 159.

somit

$$\frac{d\, l\, C_{II}/C_{I}}{d\, T} = \frac{Q_{II} - Q_{I}}{2\, T^2} = \frac{R}{2\, T^2},$$

wo R die Umwandlungswärme ist.

Integriert entsteht:

$$\int d\, l\, C_{II}/C_{I} = l\, C_{II}/C_{I} = \int \frac{R\, d\, T}{2\, T^2} + \text{Konst.}$$

Die Konstante ist dadurch gegeben, dafs die Umwandlungstemperatur P diejenige ist, bei der die Konzentrationen C_{II} und C_{I} gleich sind, also:

$$l\, C_{II}/C_{I} = \int_{T}^{P} \frac{R\, d\, T}{2\, T^2}.$$

Hierin ist aber das zweite Glied unabhängig vom Lösungsmittel eine konstante Gröfse, die nur von der Umwandlungswärme R abhängt und auch ungeändert bleibt, falls C_{II} und C_{I} sich auf den Dampf beziehen, also deren Quotient demjenigen der Maximaltensionen entspricht.

Dieser Satz, der z. B. für die Schwefelmodifikationen und für Kalkspat und Arragonit leicht zu prüfen wäre, behält bei noch weiter auseinander liegenden Isomeren, die beim Übergange in Lösung nicht identisch werden, noch eine gewisse Anwendbarkeit. Carnelley und Thomsen[1]) fanden bei isomeren Benzolderivaten (Para- und Metanitranilin) folgende zwei empirische Sätze:

1. Von isomeren Verbindungen hat die mit dem tieferen Schmelzpunkte die gröfsere Löslichkeit.

2. Das Löslichkeitsverhältnis ist unabhängig vom Lösungsmittel.

Letzterer Satz entspricht wörtlich unserer Schlufsfolgerung in Bezug auf Lösungen. Ersterer entspricht der oben ebenfalls erwähnten gröfseren Tension, also tieferem Schmelzpunkte bei gröfserer Löslichkeit.

Wie zu erwarten, besitzt jedoch das hier gefundene, da es sich nicht auf polymorphe Substanzen bezog, keine allgemeine

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1888, p. 782.

Gültigkeit, und so fanden Walker und Wood[1]) z. B. für Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoësäure in Wasser und Benzol folgende Löslichkeiten:

	Ortho	Meta	Para	Ortho / Meta	Meta / Para
Wasser	0,264	1,337	0,765	0,197	1,75
Benzol	0,97	0,0121	0,0052	80,2	2,33

§. 2. Die eigentliche Molekulargruppierung.

Die Beantwortung der Frage nach der Molekulargruppierung stellt zwei wesentlich verschiedene Aufgaben, indem einerseits die gegenseitige Lage von Molekül zu Molekül zu berücksichtigen ist, andererseits aber auch die Orientierung des Moleküls in seiner Umgebung. Um ein bestimmtes Beispiel zu wählen, nehmen wir das Oxyd des Magnesiums, den Periklas (MgO); dessen Moleküle sind zunächst in einer bestimmten, dem regulären Systeme entsprechenden Anordnung zu denken. Dann aber fragt es sich, ob eine die Atome Magnesium und Sauerstoff verbindende Linie etwa einer der Achsen des regulären Systems parallel gerichtet ist, oder vielleicht der Richtung einer Oktaëderkante entspricht u. s. w.

Diese beiden Aufgaben werden im Nachfolgenden getrennt behandelt, als:

A. Die gegenseitige Lage der Molekülcentra im krystallinischen Gefüge.

B. Die Molekularorientierung im Krystall.

A. Die gegenseitige Lage der Molekülcentra im krystallinischen Gefüge.

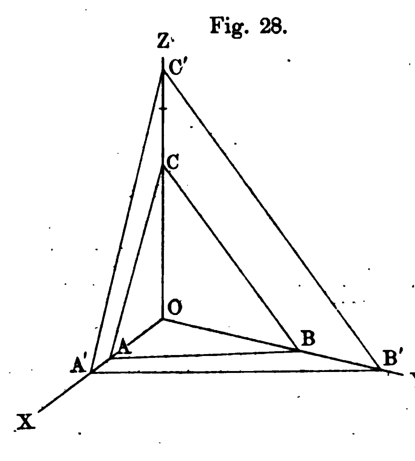
1. Das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie[2]) (F. C. Neumann).

Die Beobachtung lehrt, dafs normal ausgebildete Krystalle die Form von Polyëdern haben, deren ebene Begrenzungsflächen

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, S. 618. — [2]) Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., Leipzig 1894.

einander unter bestimmten Winkeln schneiden, während die Gröfse dieser Flächen von zufälligen Umständen abhängt. Die Krystallform eines Körpers ist daher durch die Winkel, d. h. durch die gegenseitige Stellung der Flächen, von welchen er begrenzt ist, bedingt. In Bezug auf diese Stellung zeigt nun aber die Beobachtung weiter, dafs dieselbe durchaus nicht jeder Möglichkeit entsprechen kann, sondern dafs ein Krystallpolyëder in seiner Form dem nachfolgenden Satze gehorcht, der gewöhnlich als „Satz der rationalen Indices“ benannt wird.

Fig. 28.



Dieser Satz sagt aus, dafs durch vier nicht parallele, an einem Krystall vorkommende Ebenen die Stellung der sämtlich weiter an diesem Krystall möglichen Ebenen bestimmt ist. In welcher Weise zeigt sich am besten, falls, wie in Fig. 28, drei der vier Ebenen durch einen Punkt O als resp. XOY, YOZ und ZOX verlegt werden, die vierte als ABC. Die Stellung einer fünften Ebene, etwa $A'B'C'$, ist nun dadurch bedingt, dafs das Verhältnis der sog. Indices:

$$\frac{OA'}{OA} : \frac{OB'}{OB} : \frac{OC'}{OC}$$

nur ganzen Zahlen, etwa

$$m : n : p \quad \text{z. B.} \quad 2 : 3 : 5$$

entsprechen kann, also rational ist.

Zur Beschreibung einer Krystallform genügt es also, eine geeignete Wahl von vier Ebenen des Krystalles zu treffen, die Winkel:

$$ZOY = \alpha, \quad ZOX = \beta, \quad YOX = \gamma$$

als sog. Achsenwinkel und das Verhältnis:

$$OA : OB : OC = a : b : c$$

als sog. Achsenverhältnis anzugeben, wobei also durch fünf Elemente der ganze Krystall bestimmt ist.

2. Versuch zur Erklärung des geometrischen Grundsatzes durch Anordnung der Molekülcentra (Frankenheim, Bravais).

Eine sehr einfache, auch aus anderen später zu erwähnenden Gründen wahrscheinliche Auffassung in Bezug auf die Krystallstruktur, giebt vom obigen geometrischen Satz eine plausibele Deutung. Dieselbe besteht in der Annahme einer regelmäfsigen Anordnung der Krystallcentra, derart, das dieselbe im ganzen Krystall gleich und parallel ist. Wie oben die Stellung von vier nicht parallelen Ebenen des Krystalles, so ist jetzt die Lage von vier nicht in einer Ebene liegenden Molekülcentra 1, 2, 3 und 4 (Fig. 29) für den weiteren Ausbau genügend. Den Achsenwinkeln entsprechen dann die Winkel zwischen den Richtungen von *a*, *b* und *c*, das Achsenverhältnis ist das der Längen *a*, *b* und *c*. Der Anforderung, dafs die Gruppierung um Punkt 4 z. B. dieselbe ist wie um Punkt 1 und mit jener parallel, wird dann Genüge geleistet, indem zunächst von 2 aus in einer Richtung und Entfernung resp. parallel und gleich *b* ein Punkt 5 gedacht wird. Ebenso kommen in 6, 7 und 8 weitere drei, und so entsteht ein sog. Elementarparallelepiped. Dasselbe entwickelt sich dann zu einem regelmäfsigen Punktsystem (Fig. 30), indem auf der Linie *a* in gleicher Entfernung *a* neue Punkte aufgetragen werden u. s. w. Eine derartige Anordnung der Molekülcentra würde den Verhältnissen eines krystallinischen Gefüges entsprechen [1]).

Fig. 29.

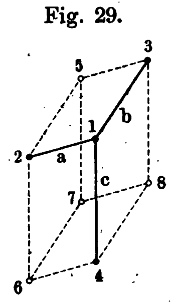
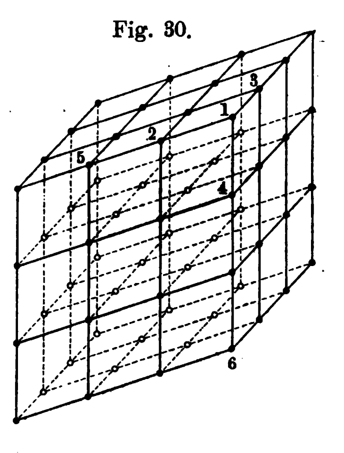


Fig. 30.



Sind jetzt die Grenzebenen des Krystalles Flächen, in denen die Molekularcentra enthalten sind, so können dieselben z. B. durch

[1]) Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., 1894, S. 248.

2, 3 und 4 gehen, durch 1, 2, 3, durch 1, 2, 4 und durch 1, 3, 4. Bei jeder anderen Wahl, z. B. 3, 5, 6, ist nun das rationale Verhältnis der Indices offenbar erfüllt, indem jeder Index einer von 1 ausgehenden Punktreihe mit bestimmter Zahl von Punktentfernungen entspricht.

3. Symmetrieverhältnisse der Krystalle.

Sowie ein Krystall nicht jede Form haben kann, so sind auch die Symmetrieverhältnisse dieser Formen beschränkt, und aus dem obigen Grundsatze der geometrischen Krystallographie wurden von Hessel und Gadolin sämtliche thatsächlich beobachtete Verhältnisse abgeleitet. Vollständig läfst sich diese Ableitung hier nicht wiedergeben[1]), nur läfst sich nachweisen, wie das Gesetz der rationalen Indices die Symmetriemöglichkeit einschränkt. Gehen wir dazu auf Fig. 28 zurück, so ist zunächst klar, dafs Symmetrie nicht vorhanden zu sein braucht, was der Existenz des unsymmetrischen Systems entspricht.

Eine Symmetrieebene kann vorhanden sein, ist jedoch in deren Lage bedingt; geht dieselbe z. B. durch ZOX, so würde schon die zu ABC symmetrische Ebene zwar auf OX und OZ, im allgemeinen aber nicht in Bezug auf OY einen rationalen Index haben; Nebenbedingung dazu ist, dafs OY senkrecht steht auf der XOZ-Ebene. Damit ist z. B. die Möglichkeit der monoklinen Systeme gegeben.

Eine Symmetrieachse kann vorhanden sein, d. h. eine Linie, nach deren Drehung um einen bestimmten, weniger als 360° betragenden Winkel der Krystall eine seiner ursprünglichen Stellung identische Lage einnimmt. Entspricht dieselbe z. B. OZ der Fig. 28, so wird dem Satz der rationalen Indices Genüge geleistet, falls $XOY = 90°$ und $OA = OB$ sind. Derartige Achsen sind jedoch, eben auf Grund dieses Satzes, gewissen Bedingungen untergeordnet; sie können nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählig sein, d. h. dafs die Form durch eine Drehung um resp. je 180°, 120°, 90° oder 60° in die der ursprünglichen Lage entsprechende

[1]) Groth, l. c. S. 311.

Stellung zwei-, drei-, vier- oder sechsmal zurückkehrt. Damit ist z. B. die Möglichkeit der rhombischen, trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Systeme gegeben.

Eine dritte Möglichkeit ist die, dafs der Krystall durch Drehung in eine seiner ursprünglichen Lage symmetrische Stellung zurückkommt; er hat dann eine sog. Achse und Ebene der zusammengesetzten Symmetrie.

Unter Berücksichtigung des Satzes von den rationalen Indices entwickeln sich so den Thatsachen vollkommen entsprechend 32 Klassen, die in den sieben Krystallsystemen untergebracht werden können:

I. Triklines System.

1. Holoëdrie. Beispiel: Unterschwefligsaures Calcium ($S_2O_3Ca . 6 H_2O$).

2. Hemiëdrie: Eine zweizählige Achse und eine dazu senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Beispiel: *d*-Monostrontiumtartrat, $Sr(C_4H_5O_6)_2 2 H_2O$.

II. Monoklines System.

1. Hemimorphie: Eine zweizählige Symmetrieachse. Beispiel: Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

2. Hemiëdrie. Beispiel: Eine Symmetrieebene. Tetrathionsaures Kali ($S_4O_6K_2$).

3. Holoëdrie: Eine Symmetrieebene und eine dazu senkrechte zweizählige Symmetrieachse. Beispiel: Schwefel (S_8).

III. Rhombisches System.

1. Hemiëdrie: Drei zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Beispiel: Magnesiumsulfat ($SO_4Mg . 7 H_2O$).

2. Hemimorphie: Eine zweizählige Achse und zwei ihr parallele, einander unter 90° schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Struvit ($PO_4MgNH_4 . 6 H_2O$).

3. Holoëdrie: Drei zu einander senkrechte Symmetrieebenen und drei zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Beispiel: Schwefel (S_8).

IV. Tetragonales System (eine vierzählige Achse).

1. Sphenoïdische Tetartoëdrie: Eine zur vierzähligen Achse

senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

2. Hemimorphe Hemiëdrie. Beispiel: Wulfenit (MoO_4Pb).

3. Sphenoïdische Hemiëdrie: Wie Klasse 1; überdies zwei in der zusammengesetzten Symmetrieebene gelegene, zu einander senkrechte, zweizählige Symmetrieachsen, zwei Symmetrieebenen, welche einander in der vierzähligen Achse schneiden und die Winkel der zweizähligen Achse halbieren. Beispiel: Kupferkies ($CuFeS_2$).

4. Trapezoëdrische Hemiëdrie: Vier zweizählige Achsen in der zur vierzähligen Achse senkrechten Ebene. Beispiel: Nickelsulfat ($SO_4Ni . 6H_2O$).

5. Pyramidale Hemiëdrie: Eine zur vierzähligen Achse senkrechte Symmetrieebene. Beispiel: Scheelit (WO_4Ca).

6. Hemimorphe Holoëdrie: Vier in der vierzähligen Achse sich schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Silberfluorid ($AgF . H_2O$).

7. Holoëdrie: Aufser den vorigen eine Symmetrieebene und vier zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur vierzähligen Achse. Beispiel: Zinnstein (SnO_2).

V. Trigonales System (Dreizählige Symmetrieachse).

1. Hemimorphe Tetartoëdrie. Beispiel: Natriumperjodat ($JO_4Na . 3H_2O$).

2. Rhomboëdrische Tetartoëdrie: Die dreizählige Achse ist zugleich die sechszählige Achse der zusammengesetzten Symmetrie. Beispiel: Dioptas (SiO_4CuH_2).

3. Trapezoëdrische Tetartoëdrie: Drei zweizählige Achsen in einer Ebene senkrecht zur dreizähligen. Beispiel: Quarz (SiO_2).

4. Bipyramidale Tetartoëdrie: Eine Symmetrieebene senkrecht zur dreizähligen Achse. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

5. Hemimorphe Hemiëdrie: Drei in der dreizähligen Achse sich schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Turmalin.

6. Rhomboëdrische Hemiëdrie: Aufser den vorigen drei zweizählige Symmetrieachsen in der zur dreizähligen senkrechten Ebene. Beispiel: Korund (Al_2O_3).

7. Bipyramidale Hemiëdrie: Wie 5; überdies noch eine Symmetrieebene und sechs zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur dreizähligen Achse. Thatsächlich noch nicht beobachtet.

VI. Hexagonales System (sechszählige Symmetrieachse).

1. Hemimorphe Hemiëdrie. Beispiel: Nephelin ($Si_9 O_{34} Al_8 Na_8$).

2. Trapezoëdrische Hemiëdrie: Sechs zweizählige Achsen in einer Ebene senkrecht zur vierzähligen. Beispiel: Weinsaures Antimonylbaryum + Kaliumnitrat $(C_4 H_4 O_6 SbO)_2 Ba . NO_3 K$.

3. Pyramidale Hemiëdrie: Eine Symmetrieebene senkrecht zur sechszähligen Achse. Beispiel: Chlorapatit $(PO_4)_3 Cl Ca_5$.

4. Hexagonale Hemimorphie: Sechs sich in der sechszähligen Achse schneidende Symmetrieebenen. Beispiel: Jodsilber (AgJ).

5. Holoëdrie: Wie 4; überdies eine Symmetrieebene und sechs zweizählige Symmetrieachsen, sämtlich senkrecht zur sechszähligen Achse. Beispiel: Beryll $(SiO_3)_6 Al_2 Be_3$.

VII. Kubisches System.

1. Tetartoëdrie: Drei gleichwertige, zu einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen und vier, ebenfalls gleichwertige, dreizählige, gegen jene gleich geneigt. Beispiel: Natriumchlorat ($ClO_3 Na$).

2. Plagiëdrische Hemiëdrie: Drei gleichwertige, zu einander senkrechte vierzählige Symmetrieachsen, vier dreizählige wie vorher, endlich sechs zweizählige, welche den Winkel zweier vierzähliger halbieren. Beispiel: Cuprit ($Cu_2 O$).

3. Pentagonale Hemiëdrie: Wie 1; überdies drei Symmetrieebenen, senkrecht zu den zweizähligen Achsen. Beispiel: Pyrit (FeS_2).

4. Tetraëdrische Hemiëdrie: Symmetrieebene wie 1; überdies sechs Symmetrieebenen, welche die Winkel der Symmetrieebenen der vorigen Klasse halbieren. Beispiel: Zinkblende (ZnS).

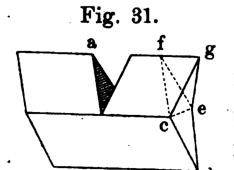
5. Holoëdrie: Drei zu einander senkrechte vierzählige, gleichwertige Symmetrieachsen, vier dreizählige und sechs zweizählige, wie vorher; aufserdem sämtliche Symmetrieebenen der Klasse 3 und 4. Beispiel: Bleiglanz (PbS).

4. Sohncke's Punktsysteme.

Die von Bravais und Frankenheim unter Annahme der gleichen und parallelen Anordnung im ganzen Krystall erhaltenen regelmäfsigen Raumgitter genügen zwar dem Satze der rationalen Indices, erlauben jedoch nicht die oben angeführten sämtlichen 32 Formenklassen zu erhalten; sie führen zwar zu sieben Systemen, jedoch nur zu vierzehn Klassen[1]).

Im Jahre 1879 hat Sohncke[2]) die betreffende Auffassung ausgedehnt, unter Verwerfung der in ihr enthaltenen einschränkenden Annahme, dafs nicht nur eine gleiche, sondern auch eine parallele Anordnung um jedes Molekül im Krystall besteht. Letzteres ist mit Rücksicht auf die thatsächlichen Beobachtungen an Krystallen nicht notwendig, oder vielmehr ganz bestimmt durchaus nicht immer der Fall. Entscheidend ist z. B. in dieser Hinsicht die Beobachtung von Baumhauer an Kalkspat. Legt man ein prismatisch geformtes Spaltungsstück (Fig. 31) mit einer stumpfen Kante horizontal fest auf (am besten in eine entsprechend geschnittene Rinne eines Holzbrettchens), so dafs die lange Diagonale *ce* der rechten Endfläche *cdef* desselben ebenfalls horizontal ist, setzt im Punkte *a* die Schneide eines Messers rechtwinklig zur oberen Kante auf und drückt sie allmählich in den Krystall ein, so verschiebt sich der rechts von dem Messer befindliche Teil desselben in der Weise, dafs er, wenn die Schneide des Messers bis zu den mittleren Kanten eingedrungen ist, genau die Form eines entgegengesetzt liegenden halben Rhomboëders angenommen hat. Der in neuer Stellung befindliche Teil des Kalkspats ist physikalisch vollkommen homogen, die Spaltungsebene jedoch, früher parallel *ced*, jetzt parallel *ceg*.

Fig. 31.



Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit einer zwar um jedes Molekül herum gleichen, aber nicht notwendig parallelen Lage, kommt Sohncke zu 65 (nach Erweiterung durch Schön-

---

1) Sohncke, Pogg. Ann. 1867, 132, 75. — 2) Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur, Leipzig.

fliefs und Fedorow zu 230) regelmäfsigen Punktsystemen, welche im allgemeinen aus mehreren congruenten, ineinander gestellten Raumgittern bestehen. Sie zerfallen nach ihrer Symmetrie in die gleichen sieben Systeme, wie die Raumgitter, und liefern genau dieselben 32 Klassen krystallographisch möglicher Formen wie das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie [1]).

5. Das Grundgesetz der physikalischen Krystallographie.

Entspricht also die Sohncke'sche Theorie einerseits den geometrischen Verhältnissen der Krystalle, so erlaubt sie andererseits einen Versuch zur Erklärung des physikalischen Verhaltens. Die Symmetrie der äufseren Form wird auf diejenige des inneren Baues zurückgeführt und erklärt ohne weiteres, dafs die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften sich mit derjenigen der äufseren Form deckt, was bekanntlich der Inhalt vom Grundsatze der physikalischen Krystallographie ist.

Als Beispiel sei die Härte des Steinsalzes gewählt. Dieselbe zeigt drei gleiche Minima in den Richtungen der Achsen (Kanten des Kubus) und vier gleiche Maxima senkrecht zu den Oktaëderflächen; die Figur, welche die Härte in sämtlichen Richtungen um einen Punkt durch entsprechend lange Linien darstellt, hat die Symmetrie der Kubusform, also drei zu einander senkrechte Symmetrieebenen und sechs weitere, welche durch deren Schnittlinien gehen und die rechten Winkel der ersten drei Symmetrieebenen halbieren.

6. Molekülverbindungen.

Eine Schlufsbemerkung sei hinzugefügt. Die auf dem Boden der Lösungstheorie gewonnene Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung führt zu dem Resultat, dafs die Molekulargröfse meistens dem aus chemischen Rücksichten kleinst möglichen Werthe entspricht. Auch bei Krystallen scheint, soweit die Theorie der festen Lösungen (S. 62) angewendet wurde, kein höherer Molekularkomplex eine Rolle zu spielen. Befremdend ist daneben die

---

[1]) Groth 268, 277.

Thatsache, dafs dennoch in den Hydraten, z. B. $Na_2SO_4 . 10H_2O$, Moleküle vorzuliegen scheinen, welche eine sehr hohe Komplexität aufweisen. Dieselben scheinen jedoch auf den Krystallzustand beschränkt, und mit Sicherheit sind hochmolekulare Flüssigkeitsmoleküle nicht nachgewiesen; vielmehr zeigt alles auf Zerfall derartiger Hydrate in Lösung hin. Die ineinander gedachten Raumgitter in Sohncke's Punktsystemen erlauben nun eine Auffassung derartiger Hydrate, wobei die verschiedenen Moleküle verschiedenen Gittern entsprechen könnten. Wichtig ist in dieser Hinsicht die Thatsache, dafs einige derartige Hydrate ihr Wasser verlieren können ohne Zerfall des Krystallbaues und nur unter Abänderung der inneren physikalischen Eigenschaften; sie nehmen das Wasser unter Rückkehr in den ursprünglichen Zustand wieder auf. Mallard[1]) und Klein[2]) beobachteten diese Erscheinung an gewissen wasserhaltigen Silikaten, den Zeolithen. Neuerdings wurde dieselbe Erscheinung von Tammann[3]) bei Platindoppelcyanüren aufgefunden, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich zwischen $MgPtCy_4$ 6,25 und 6,8 H_2O ohne Formverlust ändert.

B. Die Orientierung der Moleküle im Krystall.

1. Beziehungen zwischen Symmetrie bei Krystall und Molekül.

Da die Anwendung der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern es schon jetzt im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht hat, dafs der feste Zustand nicht durch hochmolekulare Beschaffenheit charakterisiert ist (S. 62), so liegt auch der Weg frei, die Konfiguration des Moleküls, wie sie sich nach früher entwickelten Methoden ergab (S. 82), mit der Krystallform in Beziehung zu bringen, speciell mit der Anordnung der Moleküle in regelmäfsigen Punktsystemen (S. 133), welche von dieser Form in plausibeler Weise eine molekularmechanische Erklärung giebt.

[1]) Bull. de la Soc. minéral. de France 5, 255. — [2]) Zeitschr. f. Krystallographie 9, 38. — [3]) Buxhoevden u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1897, 319; Wied. Ann. 1897, 16. Siehe auch Rinne, Neues Jahrb. Mineral. 1899, I, S. 1; Joannis, Compt. rend. 109, 965; 110, 238.

Von den diesbezüglichen Versuchen sei zunächst dasjenige mitgeteilt, das sich auf die Symmetrieverhältnisse im Molekül und Krystallbau bezieht. Das Hauptergebnis ist die schon von Pasteur betonte Notwendigkeit, dafs ein aus nichtsymmetrischen gleichartigen Molekülen aufgebautes Ganze niemals Symmetrie aufweisen kann. Was sich zu seiner Zeit nicht scharf formulieren liefs, ist seit Entwickelung der Stereochemie handgreiflich nahe gelegt[1]). Nehmen wir eine nichtsymmetrische Gruppierung, wie man dieselbe bei Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffs annimmt, z. B. in Ammoniumbimalat:

$$CO_2HCH_2\underline{C}HOHCO_2NH_4,$$

in welchem man sich jetzt die vier verschiedenen Atomkomplexe oder Atome CO_2HCH_2, H, OH, CO_2NH_4 in tetraëdrischer Gruppierung um das durch Unterstreichung bezeichnete Kohlenstoffatom gelagert denkt (Fig. 16, S. 97); eine wie auch regelmäfsige Anordnung derartiger Gebilde kann niemals zu einem symmetrischen Ganzen führen. So ist auch die Krystallform des betreffenden Salzes (Fig. 18, S. 98) eine durch das Auftreten der Hemipyramide, vorn links oben und rechts unten, hinten rechts oben und links unten, sich unsymmetrisch gestaltende rhombische Form. Mag auch die äufsere Form in derartigen Fällen nicht immer die Abwesenheit der inneren Symmetrie verraten, so sind anderweitige Merkmale dieser Asymmetrie in Aetzfiguren u. s. w. vorhanden[2]).

Ist das Molekül symmetrisch, so kann die Anordnung im Krystall dennoch zu einem unsymmetrischen Ganzen führen, wie es beim Quarz (SiO_2) z. B. der Fall ist, dessen Molekularkonstitution, wie es die Dreiatomigkeit wahrscheinlich macht und wie es auch aus der Inaktivität in geschmolzenem Zustande hervorgeht, eine symmetrische ist. Gerade für diesen Fall wurde von Sohncke[3]) eine Krystallstruktur ausgearbeitet, die vom Auftreten der beiden enantiomorphen, also nicht symmetrischen Spiegelbildformen des Quarzes Rechenschaft giebt, sowie

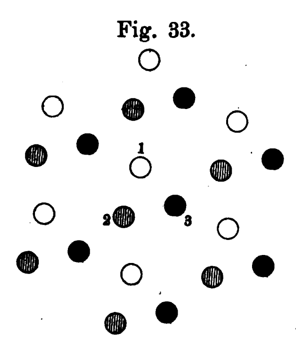
[1]) Becke, Min. u. petrogr. Mitteilungen von Tschermack, 10, 414; 12, 256. — [2]) Siehe die Diskussion Traube, Walden. Berl. Ber. 29, 1692, 2447; 30, 98, 288. — [3]) Groth, Physik. Krystallographie 1894, 262.

auch von deren entgegengesetzter und gleicher optischer Aktivität. Man denke sich zunächst drei Raumgitter, in welchen die Teilchen nach dem trigonalen Prisma (Fig. 32) angeordnet sind, so ineinander gestellt, wie es Fig. 33, auf die Basis des letzteren projicirt, darstellt: Punkt 1 liefert durch eine Drehung von 120° um die in der Mitte des Dreiecks 123 errichtete Normale, verbunden mit einer gleichzeitigen Schiebung parallel der letzteren, den Punkt 2; dieser liefert durch die gleiche Schraubung den Punkt 3; endlich giebt die Wiederholung derselben Bewegungen einen vierten Punkt, dessen Projektion aber mit 1 zusammenfällt u. s. w.

Fig. 32.

Denken wir uns durch die drei Projektionen 123 einen Kreis gezogen und diesen als Basis eines senkrecht zur Zeichnungsebene stehenden Cylinders, so ist ersichtlich, dafs die Teilchen auf dem Mantel desselben in einer Spirale angeordnet sind, welche rechts gewunden ist (wie ein Pfropfenzieher), wenn Punkt 3 doppelt so hoch als 2 über der Ebene von 1 liegt, dagegen links, wenn 3 doppelt so tief als 2 unter der Ebene 1 liegt. Diesen entgegengesetzten Sinn zeigen beide Spiralen, gleichviel ob sie von oben oder von unten betrachtet werden; eine rechts- und eine linksgewundene derartige Spirale können nicht zur Deckung gebracht werden; da die eine das Spiegelbild der anderen ist, nennt man sie spiegelbildlich gleich oder enantiomorph (gegensätzlich gestaltet).

Fig. 33.



Schliefslich kann auch die Symmetrie, falls im Molekül vorhanden, durch Anordnung im Krystall gehoben werden[1]). Zwei zu einander symmetrisch gestellte, auf gleicher Basis ruhende viereckige Pyramiden, falls sie der Form des Halboktaëders ent-

[1]) Siehe u. a. Barlow, Zeitschr. f. Kryst. 1898.

sprechen, können zum Oktaëder werden und so die Symmetrie des regulären Systems erhalten mit neun Symmetrieebenen, während die einzelnen Moleküle deren nur vier aufwiesen.

Die etwa im Molekül vorhandene Symmetrie kann also durch Anordnung im Krystall ebensowohl gehoben wie vermindert werden; für eine gröfsere Zahl von Verbindungen, wobei die entgegengesetzten, resp. die Symmetrie hebenden und herabdrückenden Einflüsse einander zum Teil wohl aufheben, trifft demnach die Bemerkung von Buys-Ballot zu, dafs der einfacheren Zusammensetzung, also der gröfseren Symmetrie im Molekül, durchwegs die gröfsere Symmetrie der Krystallform entspricht: Folgende Tabelle erlaubt einen diesbezüglichen Überblick[1]):

Zusammensetzung	Elemente	zweiatomig	dreiatomig	vieratomig
Zahl der Körper	40	67	63	20
Regulär	50 Proz.	$68^1/_2$ Proz.	42 Proz.	5 Proz.
Hexagonal	35 „	$19^1/_2$ „	11 „	35 „
Tetragonal	5 „	$4^1/_2$ „	19 „	5 „
Rhombisch	5 „	3 „	$23^1/_2$ „	50 „
Monoklin	5 „	$4^1/_2$ „	3 „	5 „
Triklin	0 „	0 „	$1^1/_2$ „	0 „
Mittlere Symmetrie	8,4	7,9	6,2	4,7

Als Ausdruck des Gesamtverhaltens ist die mittlere Symmetrie gewählt, erhalten durch Multiplikation des jeweiligen Prozentsatzes mit der Zahl der Symmetrieebenen, resp. 9, 7, 5, 3, 1, 0, und Teilung der Summe dieser Produkte durch 100. Wie alle statistischen Beziehungen haben auch diese den Nachteil, bei Anwendung im speciellen Fall öfters im Stich zu lassen.

2. Einflufs der Änderungen im Molekül auf die Krystallform.

Im Vorhergehenden wurde auf die direkte Beziehung zwischen Symmetrie oder Nichtsymmetrie im Molekül und Krystall Nachdruck gelegt. Eine zweite Forschungsrichtung wandte sich dem Einflufs zu, den Änderungen im Molekül auf diejenige der Form ausüben. Nehmen wir zunächst die kleinsten Änderungen, die beim Gleichbleiben des Moleküls nur in deren geänderter

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 1, 548.

Orientierung oder relativen Lage im Krystall sich als Erscheinung der Polymorphie äufsern. Ein Anhaltspunkt zur Beurteilung der Beziehung zwischen Molekularkonfiguration und Krystallbau ist hier offenbar gegeben, indem die gleiche Konfiguration zu zwei verschiedenen Gebilden wird. Die auf diesem Gebiete gesammelten Beziehungen sind jedoch bis jetzt rein empirischer Natur und gipfeln in der allerdings wichtigen Erkennung, dafs bei Änderung der Krystallform im polymorphen Körper öfters sehr auffallende Gleichheit in Winkel- und Achsenverhältnissen zu beobachten ist [1]). Führen wir als Beispiel an:

Kaliumnitrat, Kaliumsulfat und Kalkspat, die alle hexagonal, also mit einem Prismenwinkel von 60° auftreten können, bieten in deren daneben möglichen rhombischen Formen Prismenwinkel, die wenig von 60° verschieden sind und zwar von resp. 60° 36′, 59° 36′ und 63° 44′.

Basisches Kupfernitrat, $Cu_2(OH)_3NO_3$, das rhombisch auftritt, mit dem Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}9217:1:1{,}1562,$$

verwandelt sich in eine monokline Form mit dem fast gleichen Verhältnis:

$$a:b:c = 0{,}919:1:1{,}1402$$

und einem von 90° nur wenig verschiedenen Achsenwinkel:

$$\beta = 94^\circ 33'.$$

Schliefslich noch das Silikat $H_2Mg_{19}Si_8O_{34}F_4$, welches auftritt, rhombisch als Humit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:4{,}4013,$$

monoklin als Chondrodit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:3{,}1438 \qquad \beta = 90^\circ$$

und monoklin als Klinohumit:

$$a:b:c = 1{,}0803:1:5{,}6588 \qquad \beta = 90^\circ.$$

Diese Formengleichheit bei Änderung der Struktur würde sich vielleicht noch schärfer ausprägen, falls man den Formen-

---

[1]) Arzruni's Zusammenstellung in Graham-Otto 1893, 74.

vergleich und die Volumbeziehungen nicht bei gewöhnlicher, sondern bei der Umwandlungstemperatur durchführt, da hier beide Formen gerade gleiche Stabilität aufweisen, die in mechanischen Beziehungen ihren Grund haben mag. Jedenfalls ist schon jetzt hervorzuheben, dafs bei dieser Beziehung zwischen beiden Formen die Möglichkeit der Verwandlung ohne Störung des inneren Zusammenhanges sich anknüpft. Beim Boracit z. B. tritt gegen 266° der Übergang in die reguläre Form ein, ohne jeden Verlust der Durchsichtigkeit und nur unter plötzlicher Anderung der optischen Eigenschaften, resp. Verschwinden der Doppelbrechung.

Eine zweite tiefer gehende Änderung im Molekül bringt die isomere Verwandlung. Entsprechend der begleitenden, meistens vollständigen Änderung der Symmetrieverhältnisse im Molekül entspricht dieselbe einer totalen Abänderung des Krystallbaues ohne bis dahin nachgewiesene Beziehungen. In einem Falle liegt jedoch bekanntlich die Sache anders und zwar bei den Stereomeren mit asymmetrischem Kohlenstoff. Die beiden Isomeren weisen hier bekanntlich eine Konfigurationsdifferenz auf, die durch die Fig. 16 und 17, S. 97, als enantiomorphe Spiegelbilder dargestellt wird. Eine völlig entsprechende, ebenfalls enantiomorphe Differenz in der Krystallform geht damit parallel, wie es die Fig. 18 und 19, S. 98, für die beiden entgegengesetzt aktiven Ammoniumbimalate darthun.

Beim Übergange von aktiver Verbindung zum Racemat, wobei also enantiomorphe Moleküle zusammentreten, ist auch im Krystall die Enantiomorphie meistens aufgehoben. In den bisher untersuchten Fällen stellten sich dann naheliegende Achsenverhältnisse heraus:

Kaliumbitartrat, $KC_4H_5O_6$,
Rhombisch $a:b:c = 0{,}7168:1:0{,}7373$.
Kaliumbiracemat, $(KC_4H_5O_6)_2$,
Triklin $a:b:c = 0{,}7053:1:0{,}7252$,
$\alpha = 88^0 36' \quad \beta = 102^0 22' \quad \gamma = 87^0 16'$,

also auch wenigstens zwei Achsenwinkel nicht weit von 90° entfernt.

Ist hiermit eine auffallende Beziehung zwischen Konfiguration des Moleküls und Krystallbau klargelegt, so wird dieselbe wohl noch eklatanter hervorgehoben durch die Isomorphieverhältnisse, deren Bedeutung bekanntlich Mitscherlich in das rechte Licht gerückt hat. Dafs zwei Körper, wie Kaliummagnesiumsulfat und Rubidiumcadmiumsulfat, wiewohl von ganz verschiedener Zusammensetzung:

19,4 Proz.	Kalium,	29,2 Proz.	Rubidium,
6 „	Magnesium,	19,3 „	Cadmium,
15,9 „	Schwefel,	11 „	Schwefel,
55,7 „	Sauerstoff,	38,5 „	Sauerstoff,
3 „	Wasserstoff,	2 „	Wasserstoff,

dieselbe monokline Krystallform besitzen, welche überdies eine so grofse Ähnlichkeit im inneren Bau aufweist, dafs sich vollkommen einheitliche Mischkrystalle bilden können, in denen die eine Verbindung die andere zum Teil ersetzt hat, ist wohl einer der schlagendsten Beweise dafür, dafs die molekularmechanische Auffassung beider Verbindungen, die ganz analoge Formeln

$$K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O \quad \text{und} \quad Rb_2Cd(SO_4)_2 6H_2O$$

besitzen, der wirklichen Sachlage, wenn auch nur bildlich, sehr nahe kommt.

Eben auf diesem Boden der Isomorphie scheinen sich die Betrachtungen zu entwickeln, welche einen tieferen Einblick in die Strukturverhältnisse der Krystalle erlauben.

In erster Linie kommt hier die von Groth eingeleitete Forschung über die sogenannte Morphotropie in Betracht, d. h. die kleinen Änderungen der Form, welche trotz bestehender Isomorphie durch Zusammensetzungsänderung veranlafst werden. Folgende Bestimmungen von Topsöe liefern dazu ein Beispiel; sämtliche Verbindungen sind hexagonal:

$NR_4Cl.5HgCl_2$	$a:c$
$R_4 = (CH_3)_3H$	1:1,1075
$R_4 = (CH_3)_4$	1:1,1002
$R_4 = (CH_3)_2(C_2H_5)_2$	1:1,0855
$R_4 = (C_2H_5)_4$	1:1,0512
$R_4 = (C_3H_7)_3H$	1:1,029
$R_4 = (C_2H_5)_2H_2$	1:1,025
$R_4 = (C_2H_5)_3H$	1:1,017
$R_4 = (C_2H_5)H_3$	1:0,9955

Tiefer gehende Änderungen zeigen sich schon im nachstehenden Falle[1]):

$PtCl_4 . 2 NR_4Cl$	System	Achsenverhältnis	β
$R_4 = (CH_3)_4$	regulär	—	—
$R_4 = (CH_3)_3C_2H_5$	„	—	—
$R_4 = (CH_3)_2(C_2H_5)_2$ . . .	tetragonal	1 : 1,0875	—
$R_4 = (CH_3)(C_2H_5)_3$ . . .	„	1 : 1,0108	—
$R_4 = (C_2H_5)_4$	monoklin	0,9875 : 1 : 0,9348	90° 46′

Hier hat der formverändernde Einflufs das Krystallsystem abgeändert, jedoch nahezu unter Beibehalt von Achsenverhältnis oder -Winkel. Offenbar handelt es sich hier um eine Di- resp. Trimorphie und hat die morphotrope Wirkung die Umwandlungstemperatur geändert, so dafs z. B. beim Tetramethylderivat bei gewöhnlicher Temperatur die reguläre, beim Dimethyldiäthylderivat dagegen die tetragonale Form die stabilere ist.

Noch weiter zum Ziel führen die neuen Untersuchungen von Tutton[2]) und von Muthmann[3]), welche schon einigen Einblick in die Lage des Moleküls im Krystall erlauben. Entnehmen wir der letzteren Arbeit die Daten, welche sich auf die tetragonalen Phosphate und Arseniate beziehen, an denen Mitscherlich gerade die Isomorphie erkannte:

Substanz	Molekularvol.	$a : c$	a	c
KH_2PO_4	58,246	1 : 0,664	1	0,664
KH_2AsO_4	62,822	1 : 0,6633	1,026	0,683
$NH_4H_2PO_4$	64,17	1 : 0,7124	1,003	0,719
$NH_4H_2AsO_4$	68,842	1 : 0,7096	1,031	0,732

Wir sehen zunächst aus diesen Daten, dafs bei isomorphen Verbindungen eine gleiche Differenz in der Zusammensetzung eine gleiche Differenz im Volum ergiebt, indem die Differenz des Molekularvolumens, d. h. Molekulargewicht geteilt durch Dichte:

für As — P beim Kaliumsalz 4,576
„ Ammoniumsalz . . . 4,672

beträgt, und

für NH_4 — K beim Phosphat 5,924
„ Arseniat . . . . . . 6,02.

[1]) Arzruni, l. c. 233. — [2]) Chem. Soc. Journ. Trans. 1893, 337; 1894, 628; 1896, 344. — [3]) Zeitschr. f. Krystallographie 1894.

Dann aber, und das ist das Hauptergebnis, bleibt beim Ersatz von Phosphor durch Arsen das Achsenverhältnis nahezu ungeändert, während es beim Ersatz von Kalium durch Ammonium um ein Bedeutendes wechselt. Berechnen wir, zum schärferen Ausdruck dieses Verhaltens, die Dimensionen des tetragonalen Grundparallelepipedes, indem wir für Kaliumphosphat die Werte

$$a = 1 \quad \text{und} \quad c = 0{,}664$$

beibehalten. Der Inhalt ist dann $^1/_2 a^2 c$ und also:

$$a^2 c \ (= 0{,}664) : a_1{}^2 c_1 = 58{,}246 : 62{,}822$$
$$a_1 : c_1 = 1 : 0{,}6633,$$

wo a_1 und c_1 sich auf das Grundparallelepiped des Kaliumarseniats beziehen. Es ergiebt sich dann:

$$a_1 = 1{,}026 \qquad c_1 = 0{,}683.$$

Für die anderen Salze sind die Werte in der vierten und fünften Kolumne angeführt. Es ergiebt sich daraus, dafs durch Ersatz von Kalium durch Ammonium im wesentlichen nur eine Vergröfserung der Höhe c vom Grundparallelepiped erfolgt, um resp. 0,055 und 0,049, während a sich nur unwesentlich ändert, um resp. 0,009 und 0,005. Eintritt von Arsen statt Phosphor ändert dagegen nicht nur c um resp. 0,019 und 0,013, sondern auch a um 0,026 und 0,022. Der Gedanke liegt daher nahe, dafs bei Annahme der Konfiguration:

```
       K
       |
       O
       |
HO—P═OH
       ‖
       O
```

die durch K—O—P═O gehende Linie der Richtung der Hauptachse, also c entspricht und Vergröfserung bei K, durch Eintreten von NH_4, die Hauptachse verlängert, während Vergröfserung bei P, durch Eintreten von As, eine allseitige Dimensionsvermehrung zur Folge hat.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

DEC 5 1917

LIBRARY USE

LIBRARY USE
FEB 25 1954

12Dec'55JL
NOV 30 1955 LU

23Jul'57KK
REC'D LD
JUL 17 1957

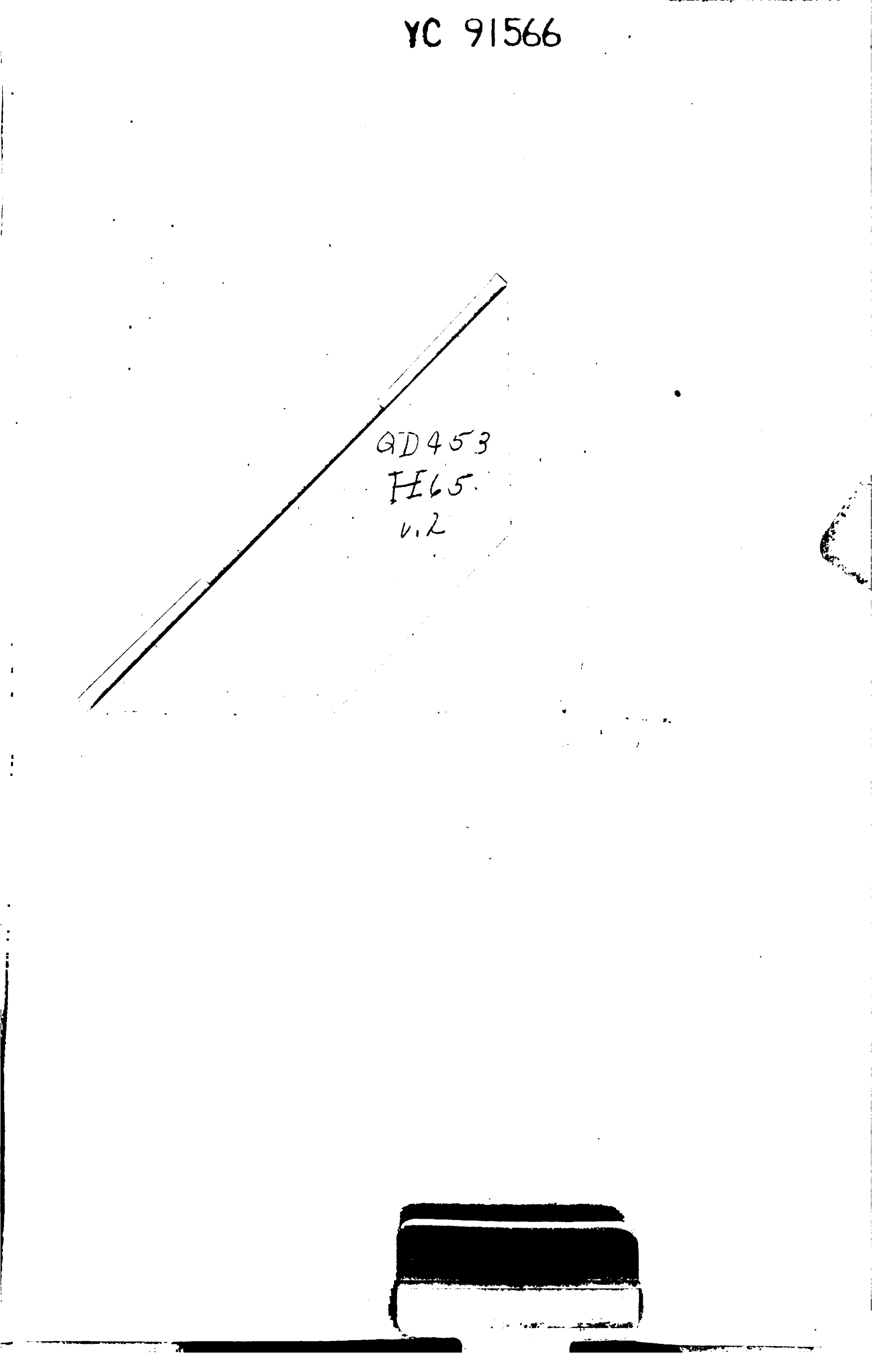
27Ja'59WJ

REC'D LD
JAN 22 1959

23Mar'60GC

REC'D LD
MAR 11 1960

50m



YC 91566

QD453
H65
v.2

